

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-167412

(P2002-167412A)

(43) 公開日 平成14年6月11日 (2002. 6. 11)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	データベース* (参考)
C 0 8 F 255/02		C 0 8 F 255/02	4 J 0 0 2
C 0 8 L 51/06		C 0 8 L 51/06	4 J 0 2 6
101/00		101/00	4 J 0 4 0
C 0 9 J 123/00		C 0 9 J 123/00	
151/06		151/06	

審査請求 有 請求項の数17 O L (全 24 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-72987(P2001-72987)

(22) 出願日 平成13年3月14日 (2001. 3. 14)

(31) 優先権主張番号 特願2000-284153(P2000-284153)

(32) 優先日 平成12年9月19日 (2000. 9. 19)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 太 田 誠 治

山口県玖珂郡和木町和木6-1-2 三井  
化学株式会社内

(72) 発明者 吉 井 浩 二

山口県玖珂郡和木町和木6-1-2 三井  
化学株式会社内

(74) 代理人 100081994

弁理士 鈴木 俊一郎 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 変性ポリオレフィンおよびそれを含有する樹脂組成物

(57) 【要約】

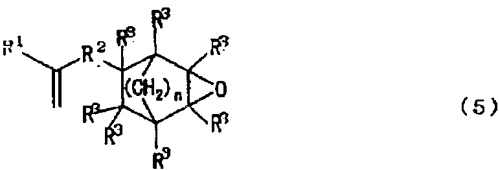
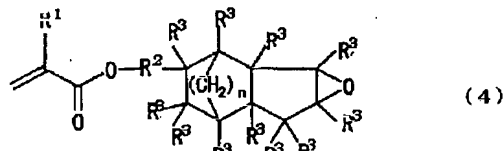
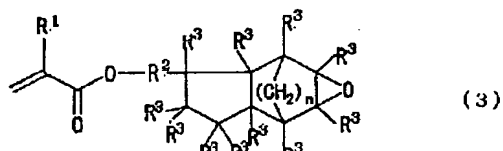
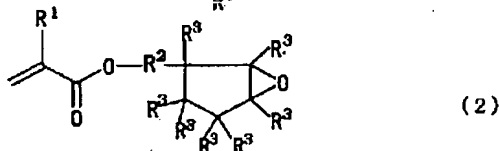
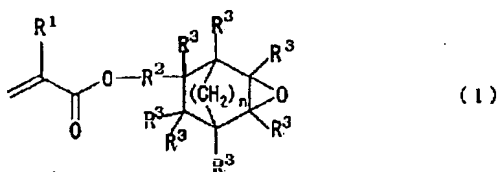
【課題】 金属または極性樹脂との接着性、耐溶融性に優れた変性ポリオレフィン、およびそれからなる熱可塑性樹脂組成物、接着性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 エチレンおよび炭素原子数3~20の $\alpha$ -オレフィンから選ばれる1種以上のオレフィンを重合してなるポリオレフィン(A)に少なくとも1種の特定構造を有する脂環式エポキシ基含有エチレン性不飽和単量体(B)が0.01~50重量%の範囲でグラフト重合されている変性ポリオレフィン。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】エチレンおよび炭素原子数3～20の $\alpha$ -オレフィンから選ばれる1種以上のオレフィンを重合してなるポリオレフィン(A)に、下記式(1)～(5)で表される少なくとも1種の脂環式エポキシ基含有エチレン性不飽和単量体(B)が0.01～50重量%の範囲(但し、変性ポリオレフィンを100重量%とする。)でグラフト重合されていることを特徴とする変性ポリオレフィン。

## 【化1】



(式中、 $R^1$ は水素またはメチル基、 $R^2$ は単結合または炭素原子数1～20のヘテロ原子を含んでもよい二価の炭化水素基、 $R^3$ は水素または炭素原子数1～20のヘテロ原子を含んでもよい炭化水素基である。 $n$ は0～2の整数を表す。ただし、 $R^3$ は全て同一でもそれぞれ異なってもよい。)

【請求項2】エチレンおよび炭素原子数3～20の $\alpha$ -オレフィンから選ばれる1種以上のオレフィンを重合してなるポリオレフィン(A)に、上記式(1)～(5)で表される少なくとも1種の脂環式エポキシ基含有エチレン性不飽和単量体(B)が0.01～50重量%、およびその他のエチレン性不飽和単量体が0.01～50重量%(ただし、変性ポリオレフィンを100重量%とし、(B)とその他のエチレン性不飽和単量体のグラフト量の合計は0.02～60重量%)の範囲でグラフト

重合されていることを特徴とする変性ポリオレフィン。

【請求項3】ポリオレフィン(A)がエチレン単重合体またはエチレン系共重合体である請求項1または2に記載の変性ポリオレフィン。

【請求項4】ポリオレフィン(A)が密度0.895 g/cc以上のエチレン単重合体またはエチレン系共重合体である請求項1～3のいずれかに記載の変性ポリオレフィン。

【請求項5】その他のエチレン性不飽和単量体が芳香族ビニル化合物であることを特徴とする請求項2に記載の変性ポリオレフィン。

【請求項6】ポリオレフィン(A)に上記式(1)～(5)で表される少なくとも1種の脂環式エポキシ基含有エチレン性不飽和単量体(B)をグラフト重合して得られる請求項1に記載の変性ポリオレフィン(C)と熱可塑性樹脂(D)からなることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【請求項7】ポリオレフィン(A)に上記式(1)～(5)で表される少なくとも1種の脂環式エポキシ基含有エチレン性不飽和単量体(B)およびその他のエチレン性不飽和単量体をグラフト重合して得られる請求項2に記載の変性ポリオレフィン(C')と熱可塑性樹脂(D)からなることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【請求項8】ポリオレフィン(A)がエチレン単重合体またはエチレン系共重合体である請求項6または7に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項9】ポリオレフィン(A)が密度0.895 g/cc以上のエチレン単重合体またはエチレン系共重合体である請求項6または7に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項10】熱可塑性樹脂(D)がポリオレフィンである請求項6～9のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項11】その他のエチレン性不飽和単量体が芳香族ビニル化合物であることを特徴とする請求項7に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項12】ポリオレフィン(A)に上記式(1)～(5)で表される少なくとも1種の脂環式エポキシ基含有エチレン性不飽和単量体(B)をグラフト重合して得られる請求項1に記載の変性ポリオレフィン(C)と熱可塑性樹脂(D)からなることを特徴とする接着性樹脂組成物。

【請求項13】ポリオレフィン(A)に上記式(1)～(5)で表される少なくとも1種の脂環式エポキシ基含有エチレン性不飽和単量体(B)およびその他のエチレン性不飽和単量体をグラフト重合して得られる請求項2に記載の変性ポリオレフィン(C')と熱可塑性樹脂(D)からなることを特徴とする接着性樹脂組成物。

【請求項14】ポリオレフィン(A)がエチレン単重合体またはエチレン系共重合体である請求項12または

13に記載の接着性樹脂組成物。

【請求項15】ポリオレフィン(A)が密度0.895 g/cc以上のエチレン単独重合体またはエチレン系共重合体である請求項12または13に記載の接着性樹脂組成物。

【請求項16】熱可塑性樹脂(D)がポリオレフィンである請求項12～15のいずれかに記載の接着性樹脂組成物。

【請求項17】その他のエチレン性不飽和単量体が芳香族ビニル化合物であることを特徴とする請求項13に記載の接着性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なグラフト変性ポリオレフィンおよびそれを含有する樹脂組成物に関し、さらに詳しくは、ポリエステルなどの極性樹脂との接着性と耐溶剤性に優れた変性ポリオレフィン、それを含有する熱可塑性樹脂組成物および接着性樹脂組成物に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】一般に、ポリオレフィン、成形性、耐熱性、機械的特性、衛生適合性、耐水蒸気透過性等に優れ、成型品外観が良好であるなどの特徴を有することから、押出成型品、中空成型品、射出成型品などに広く使用されている。しかしながら、ポリオレフィンは、分子中に極性基を持たない、いわゆる無極性樹脂であるため、金属をはじめ種々の極性物質との親和性に乏しく、これらの物質を積層して用いる用途には使用が困難であった。

【0003】このため、ポリオレフィンに無水マレイン酸などをグラフト重合して、極性物質などとの親和性を改良する方法が広く行われているが、一部の被着体に対しては効果が十分でない場合があり、極性物質に対して、より接着力の高い変性ポリオレフィンの出現が望まれている。一方、エチレンとメタクリル酸等の極性モノマーを高圧下、ラジカル重合で共重合させた共重合体が知られているが、これらは重合中に多数の長鎖分岐が生成するため、結晶性の高い共重合体が得られず、このため、ガソリンなどの溶剤に接触する用途や、油分の多い食材などを保存する用途に使用する場合には、接着強度が極端に低下する場合があった。

【0004】

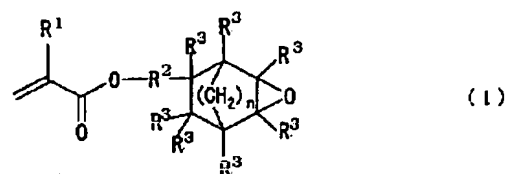
【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術の問題点を解決しようとするものであって、金属および極性樹脂との接着性、耐溶剤性に優れた変性ポリオレフィンを提供することを目的としている。さらに本発明は、この変性ポリオレフィンからなる優れた熱可塑性樹脂組成物および接着性樹脂組成物を提供することを目的としている。

【0005】

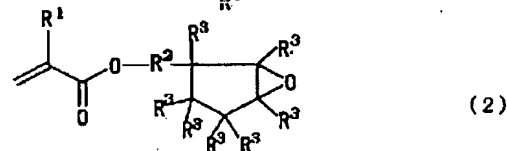
【発明の概要】本発明の変性ポリオレフィン、エチレンおよび炭素原子数3～20の $\alpha$ -オレフィンから選ばれる1種以上のオレフィンを重合してなるポリオレフィン(A)に、下記式(1)～(5)で表される少なくとも1種の脂環式エポキシ基含有エチレン性不飽和単量体(B)が0.01～50重量%の範囲(但し、変性ポリオレフィンを100重量%とする。)でグラフト重合されていることを特徴としている。

【0006】

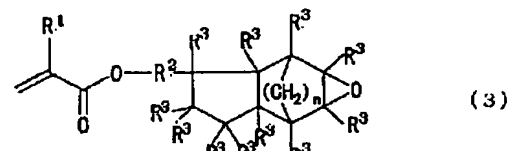
【化2】



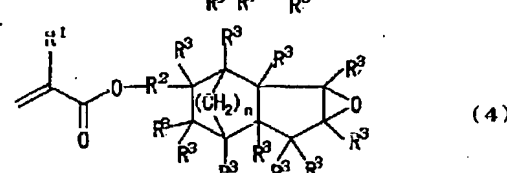
(1)



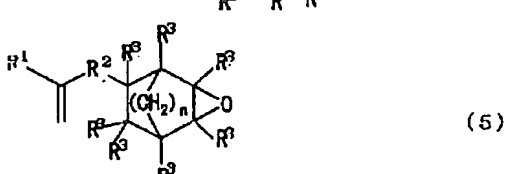
(2)



(3)



(4)



(5)

【0007】(式中、R<sup>1</sup>は水素またはメチル基、R<sup>2</sup>は単結合または炭素原子数1～20のヘテロ原子を含んでもよい二価の炭化水素基、R<sup>3</sup>は水素または炭素原子数1～20のヘテロ原子を含んでもよい炭化水素基である。nは0～2の整数を表す。ただし、R<sup>3</sup>は全て同一でもそれぞれ異なってもよい。)

本発明の変性ポリオレフィンは、また、エチレンおよび炭素原子数3～20の $\alpha$ -オレフィンから選ばれる1種以上のオレフィンを重合してなるポリオレフィン(A)に、上記式(1)～(5)で表される少なくとも1種の脂環式エポキシ基含有エチレン性不飽和単量体(B)が0.01～50重量%、およびその他のエチレン性不飽和単量体が0.01～50重量%(ただし、変性ポリオレフィンを100重量%とし、(B)とその他のエチレン性不飽和単量体のグラフト量の合計は0.02～60

重量%)の範囲でグラフト重合されていることを特徴としている。

【0008】本発明の変性ポリオレフィンにおけるポリオレフィン(A)は、エチレン単独重合体またはエチレン系共重合体であることが好ましく、さらに、密度0.895g/cc以上のエチレン単独重合体またはエチレン系共重合体であることがより好ましい。本発明の変性ポリオレフィンにおけるその他のエチレン性不飽和単量体は、芳香族ビニル化合物であることが好ましい。

【0009】本発明の熱可塑性樹脂組成物(E)は、上記ポリオレフィン(A)に上記式(1)~(5)で表される少なくとも1種の脂環式エポキシ基含有エチレン性不飽和単量体(B)をグラフト重合してなる上記変性ポリオレフィン(C)と熱可塑性樹脂(D)からなることを特徴としている。本発明の熱可塑性樹脂組成物(E)は、また、ポリオレフィン(A)に上記式(1)~

(5)で表される少なくとも1種の脂環式エポキシ基含有エチレン性不飽和単量体(B)およびその他のエチレン性不飽和単量体をグラフト重合してなる上記変性ポリオレフィン(C')と熱可塑性樹脂(D)からなることを特徴としている。

【0010】この熱可塑性樹脂組成物におけるポリオレフィン(A)は、エチレン単独重合体またはエチレン系共重合体であることが好ましく、さらに、密度0.895g/cc以上のエチレン単独重合体またはエチレン系共重合体であることがより好ましい。また、この熱可塑性樹脂組成物における熱可塑性樹脂(D)は、ポリオレフィンであることが好ましい。

【0011】また、この熱可塑性樹脂組成物におけるその他のエチレン性不飽和単量体は、芳香族ビニル化合物であることが好ましい。本発明の接着性樹脂組成物は、上記ポリオレフィン(A)に上記式(1)~(5)で表される少なくとも1種の脂環式エポキシ基含有エチレン性不飽和単量体(B)をグラフト重合して得られる上記変性ポリオレフィン(C)と熱可塑性樹脂(D)からなることを特徴としている。

【0012】本発明の接着性樹脂組成物は、また、ポリオレフィン(A)に上記式(1)~(5)で表される少なくとも1種の脂環式エポキシ基含有エチレン性不飽和単量体(B)およびその他のエチレン性不飽和単量体をグラフト重合して得られる上記変性ポリオレフィン(C')と熱可塑性樹脂(D)からなることを特徴としている。

【0013】この接着性樹脂組成物におけるポリオレフィン(A)は、エチレン単独重合体またはエチレン系共重合体であることが好ましく、さらに、密度0.895g/cc以上のエチレン単独重合体またはエチレン系共重合体であることがより好ましい。また、この接着性樹脂組成物における熱可塑性樹脂(D)は、ポリオレフィンであることが好ましい。

【0014】また、この接着性樹脂組成物におけるその他のエチレン性不飽和単量体は、芳香族ビニル化合物であることが好ましい。本発明者らは、上記のようなポリオレフィンと特定の脂環式エポキシ基をもつエチレン性不飽和単量体(B)を、および必要に応じてその他のエチレン性不飽和単量体とともに、グラフト重合してなる変性ポリオレフィンが金属やポリエステルなどの極性樹脂との接着性と耐溶剤性に優れることを見出した。

【0015】このような変性ポリオレフィンを熱可塑性樹脂組成物および接着性樹脂組成物として好適に用いることができる。

【0016】

【発明の具体的説明】次に本発明の変性ポリオレフィン、これからなる熱可塑性樹脂組成物および接着性樹脂組成物について具体的に説明する。本発明の変性ポリオレフィンは、この変性ポリオレフィンを100重量%とすると、エチレンおよび炭素原子数3~20の $\alpha$ -オレフィンから選ばれる1種以上のオレフィンを重合してなるポリオレフィン(A)に、後述の式(1)~(5)で表される少なくとも1種の脂環式エポキシ基含有エチレン性不飽和単量体(B)が、通常は0.01~50重量%の範囲でグラフト重合されている。

【0017】本発明の変性ポリオレフィンは、また、この変性ポリオレフィンを100重量%とすると、ポリオレフィン(A)に、脂環式エポキシ基含有エチレン性不飽和単量体(B)が、通常は0.01~50重量%、およびその他のエチレン性不飽和単量体が、通常は0.01~50重量%(ただし、(B)とその他のエチレン性不飽和単量体のグラフト量の合計は0.02~60重量%)の範囲でグラフト重合されている。

【0018】ポリオレフィン(A)は、エチレンおよび炭素原子数3~20の $\alpha$ -オレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンを重合して得られる。具体的には、エチレンの他、炭素原子数3~20の $\alpha$ -オレフィンとして、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどのオレフィンが挙げられ、これらの単独重合体または共重合体を、単独に、あるいは複数種を組合せて用いることができる。

【0019】中でも、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンから選ばれる1種以上のオレフィンの重合体または共重合体を含むポリオレフィン(A)が好まし

い。これらの中でも、エチレン単独重合体またはエチレンと炭素原子数3～20の $\alpha$ -オレフィンから選ばれる少なくとも1種との共重合体を含有するポリオレフィン(A)がより好ましい。ここでエチレンと共重合させる $\alpha$ -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンが特に好ましい。

【0020】ポリオレフィン(A)としてエチレン系共重合体を用いる場合、エチレン含有量は、通常83モル%以上、好ましくは95モル%以上、さらに好ましくは97モル%以上である。本発明で用いられるポリオレフィン(A)の密度は、極性樹脂などとの接着性と耐溶剤性とのバランスに優れた変性ポリオレフィンが得られる点で、通常、0.895g/cc以上、好ましくは0.900g/cc以上、さらに好ましくは0.905g/cc以上、最も好ましくは0.910g/cc以上である。

【0021】ポリオレフィン(A)のメルトフローレート(MFR; ASTM D 1238、190℃、荷重2.16kg)は、通常0.01～500g/10分、好ましくは0.05～200g/10分、さらに好ましくは0.1～100g/10分である。ポリオレフィン(A)の結晶化度は、通常10%以上、好ましくは25%以上、さらに好ましくは35%以上である。

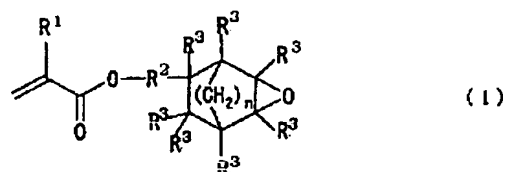
【0022】また、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定したポリオレフィン(A)の重量平均分子量(Mw)は、通常5000～100万、好ましくは8000～50万、さらに好ましくは1万～20万である。分子量分布(Mw/Mn)は、通常6.0以下、好ましくは5.5以下、さらに好ましくは5.0以下である。なお、Mnは数平均分子量を示す。

【0023】上記のポリオレフィンの製造は、従来から公知のいずれの方法によっても行うことができ、例えば、チタン系触媒、バナジウム系触媒、メタロセン触媒などを用いて重合することができる。

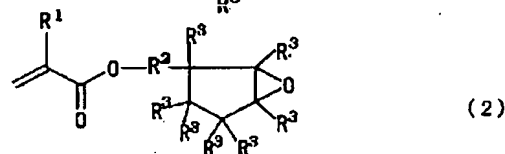
脂環式エポキシ基含有エチレン性不飽和単量体(B)本発明において使用される脂環式エポキシ基含有エチレン性不飽和単量体(B)は、下記式(1)～(5)で示されるものである。

【0024】

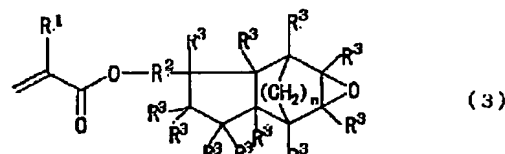
【化3】



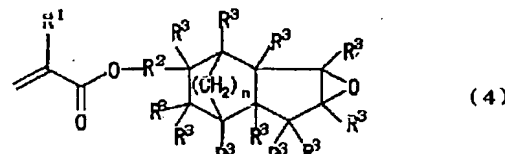
(1)



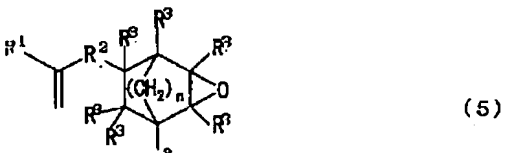
(2)



(3)



(4)



(5)

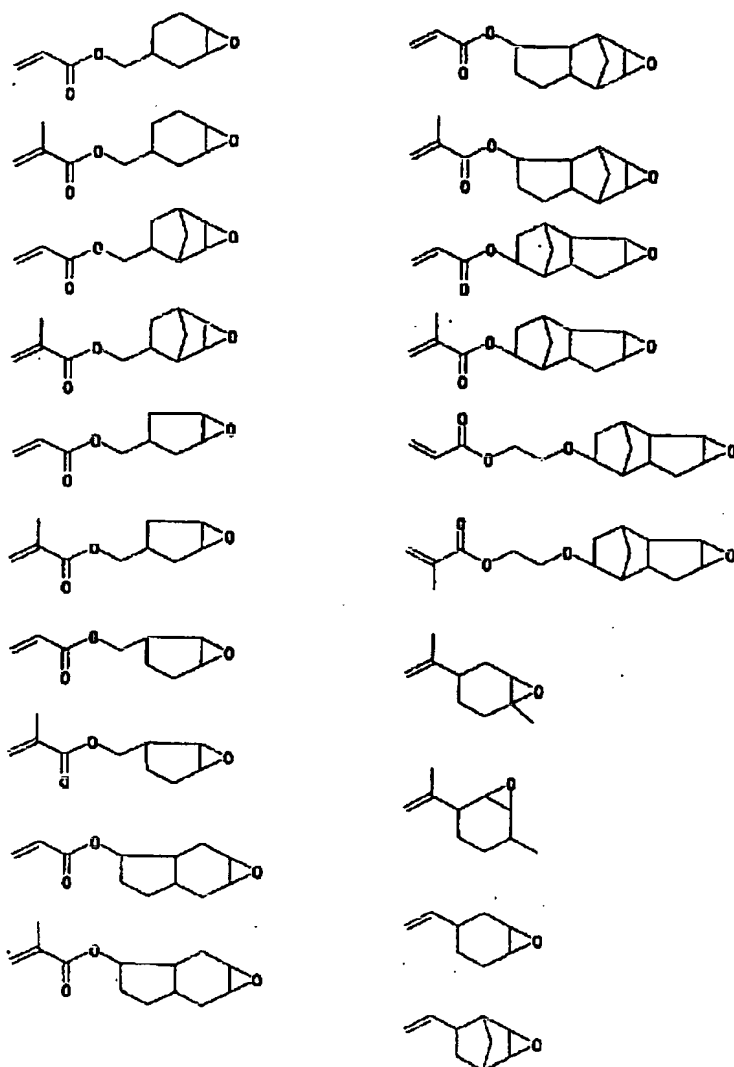
【0025】(式中、R<sup>1</sup>は水素またはメチル基、R<sup>2</sup>は単結合または炭素原子数1～20のヘテロ原子を含んでもよい二価の炭化水素基、R<sup>3</sup>は水素または炭素原子数1～20のヘテロ原子を含んでもよい炭化水素基である。nは0～2の整数を表す。ただし、R<sup>3</sup>は全て同一でもそれぞれ異なってもよい。)

R<sup>2</sup>の炭素原子数1～20のヘテロ原子を含んでもよい二価の炭化水素基としては、例えば、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン等のアルキレン基、エチレンオキシド、ポリエチレンオキシド等の(ポリ)アルキレンオキシド、フェニレン基等のアリーレン基を挙げることができる。

【0026】R<sup>3</sup>の炭素原子数1～20のヘテロ原子を含んでもよい炭化水素基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル等のアルキル基、ヒドロキシル基、メトキシ、エトキシ等のアルコキシ基を挙げることができる。このような化合物の具体例としては下記構造式で表される化合物が例示できる。

【0027】

【化4】



【0028】その他のエチレン性不飽和単量体  
本発明においては、本発明の目的を損なわない範囲内で、上記の脂環式エポキシ基含有エチレン性不飽和単量体（B）以外のエチレン性不飽和単量体を用いてもよい。このようなその他のエチレン性不飽和単量体としては、水酸基含有エチレン性不飽和化合物、アミノ基含有エチレン性不飽和化合物、エポキシ基含有エチレン性不飽和化合物、芳香族ビニル化合物、不飽和カルボン酸およびその誘導体、ビニルエステル化合物、塩化ビニルなどが挙げられ、これらのうち芳香族ビニル化合物が好ましい。

【0029】具体的には、水酸基含有エチレン性不飽和化合物としては、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、グリセリンモノ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリト

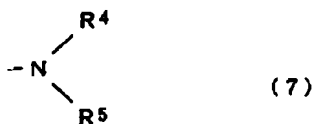
ールモノ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンモノ（メタ）アクリレート、テトラメチロールエタンモノ（メタ）アクリレート、ブタンジオールモノ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、2-（6-ヒドロキシヘキサノイルオキシ）エチルアクリレートなどの（メタ）アクリル酸エステル、10-ウンデセン-1-オール、1-オクテン-3-オール、2-メタノールノルボルネン、ヒドロキシスチレン、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、N-メチロールアクリルアミド、2-（メタ）アクロイルオキシエチルアジドフォスフェート、グリセリンモノアルシルエーテル、アルシルアルコール、アリロキシエタノール、2-ブテン-1,4-ジオール、グリセリンモノアルコールなどが挙げられる。

【0030】アミノ基含有エチレン性不飽和化合物は、エチレン性二重結合とアミノ基を有する化合物であり、このような化合物としては、次式（7）で表されるアミノ基および置換アミノ基を少なくとも1種類有するビニ

ル系単量体を挙げることができる。

【0031】

【化5】



【0032】式中、 $R^4$ は水素原子、メチル基またはエチル基を示し、 $R^5$ は水素原子、炭素原子数が1～12、好ましくは1～8のアルキル基、または炭素原子数が6～12、好ましくは6～8のシクロアルキル基である。なお上記のアルキル基、シクロアルキル基は、さらに置換基を有してもよい。このようなアミノ基含有エチレン性不飽和化合物としては、具体的には、(メタ)アクリル酸アミノエチル、(メタ)アクリル酸プロピルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸アミノプロピル、メタクリル酸フェニルアミノエチルおよびメタクリル酸シクロヘキシルアミノエチルなどのアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステル系誘導体類、N-ビニルジエチルアミンおよびN-アセチルビニルアミンなどのビニルアミン系誘導体類、アリルアミン、メタクリルアミン、N-メチルアクリルアミン、N,N-ジメチルアクリルアミドおよびN,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミドなどのアリルアミン系誘導体、アクリルアミドおよびN-メチルアクリルアミドなどのアクリルアミド系誘導体、p-アミノスチレンなどのアミノスチレン類、6-アミノヘキシルコハク酸イミド、2-アミノエチルコハク酸イミドなどが用いられる。

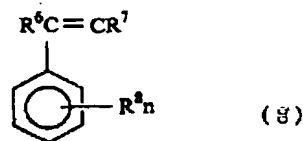
【0033】エポキシ基含有エチレン性不飽和化合物としては、具体的には、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、マレイン酸のモノおよびジグリシジルエステル、フマル酸のモノおよびジグリシジルエステル、クロトン酸のモノおよびジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸のモノおよびジグリシジルエステル、イタコン酸のモノおよびグリシジルエステル、ブテントリカルボン酸のモノおよびジグリシジルエステル、シトラコン酸のモノおよびジグリシジルエステル、エンド-シス-ビスシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸(ナジック酸TM)のモノおよびジグリシジルエステル、エンド-シス-ビスシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-メチル-2,3-ジカルボン酸(メチルナジック酸TM)のモノおよびジグリシジルエステル、アリルコハク酸のモノおよびグリシジルエステルなどのジカルボン酸モノおよびアルキルグリシジルエステル(モノグリシジルエステルの場合のアルキル基の炭素原子数1～12)、p-スチレンカルボン酸のアルキルグリシジルエステル、アリルグリシジリエーテル、2-メチルアリルグリシジリエーテル、スチレン-p-グリシジリエーテル、3,4-エポキシ-1-ブテン、3,4-エポキシ-3-メチル-1-ブテン、3,4-エポキ

シ-1-ペンテン、3,4-エポキシ-3-メチル-1-ペンテン、5,6-エポキシ-1-ヘキセンなどを例示することができる。

【0034】芳香族ビニル化合物としては、下記式(8)で表される化合物が挙げられる。

【0035】

【化6】



【0036】上記式において、 $R^6$  および  $R^7$  は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子または炭素原子数が1～3のアルキル基を示し、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基およびイソプロピル基を挙げることができる。 $R^8$ は炭素原子数が1～3の炭化水素基またはハロゲン原子を示し、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基およびイソプロピル基並びに塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子などを挙げることができる。また、nは通常は0～5、好ましくは1～5の整数を表す。

【0037】このような芳香族ビニル化合物の具体的な例としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、o-メチルスチレン、p-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-クロロスチレン、m-クロロスチレンおよびp-クロロメチルスチレン、4-ビニルピリジン、2-ビニルピリジン、5-エチル-2-ビニルピリジン、2-メチル-5-ビニルピリジン、2-イソプロペニルピリジン、2-ビニルキノリン、3-ビニルイソキノリン、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルピリドンなどを挙げることができる。

【0038】不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、テトラヒドロフタル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ノルボルネンジカルボン酸、ビスシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸などの不飽和カルボン酸、またはこれらの酸無水物あるいはこれらの誘導体(例えば酸ハライド、アミド、イミド、エステルなど)が挙げられる。

【0039】上記の酸無水物あるいは誘導体の具体的な例としては、塩化マレニル、マレニルイミド、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ビスシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸無水物、マレイン酸ジメチル、マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジエチル、フマル酸ジエチル、イタコン酸ジメチル、シトラコン酸ジエチル、テトラヒドロフタル酸ジメチル、ビスシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸ジメチル、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)ア

クリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、メタクリル酸アミノエチルおよびメタクリル酸アミノプロピルなどを挙げることができる。

【0040】これらの中では、(メタ)アクリル酸、無水マレイン酸、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、グリシジルメタクリレート、メタクリル酸アミノプロピルが好ましい。ビニルエステル化合物の例としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、*n*-酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、ヒバリン酸ビニル、カプロン酸ビニル、バーサティック酸ビニル、ラウリル酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、*p*-*t*-ブチル安息香酸ビニル、サリチル酸ビニル、シクロヘキサンカルボン酸ビニルなどを挙げることができる。

【0041】グラフト重合

本発明の変性ポリオレフィン、上記ポリオレフィン(A)と脂環式エポキシ基含有エチレン性不飽和単量体(B)、および必要に応じてその他のエチレン性不飽和単量体とともに、ラジカル開始剤の存在下、または不存在下で加熱してグラフト重合反応させることにより得ることができる。

【0042】グラフト重合はラジカル開始剤の存在下で行う方が、グラフト重合反応効率が高くなる点で好ましく、ここで用いられるラジカル開始剤としては、有機過酸化物あるいはアゾ化合物などを挙げることができる。有機過酸化物の具体的な例としては、ジクミルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、1,3-ビス(*t*-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、1,1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)パラレート、ベンゾイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、アセチルパーオキシド、イソブチルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、デカノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、および*m*-トルイルパーオキシドなどを挙げることができる。

【0043】また、アゾ化合物としてはアゾイソブチロニトリル、ジメチルアゾイソブチロニトリルなどを挙げることができる。このようなラジカル開始剤は、上記ポリオレフィン100重量部に対して、一般には、0.001~10重量部の量で使用されることが望ましい。ラジカル開始剤は、そのままポリオレフィンおよび脂環式エポキシ基含有エチレン性不飽和単量体などと混合して使用することもできるが、このラジカル開始剤を少量の有機溶媒に溶解して使用することもできる。ここで使用される有機溶媒としては、ラジカル開始剤を溶解し得る有機溶媒であれば特に限定することなく使用することができる。

【0044】このような有機溶媒としては、ベンゼン、

トルエンおよびキシレンなどの芳香族炭化水素溶媒、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナンおよびデカンなどの脂肪族炭化水素系溶媒、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンおよびデカヒドロナフタレンのような脂環族炭化水素系溶媒、クロルベンゼン、ジクロルベンゼン、トリクロルベンゼン、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素およびテトラクロルエチレンなどの塩素化炭化水素、メタノール、エタノール、*n*-プロピノール、*iso*-プロパノール、*n*-ブタノール、*sec*-ブタノールおよび*tert*-ブタノールなどのアルコール系溶媒、アセトン、メチルエチルケトンおよびメチルイソブチルケトンなどのケトン系溶媒、酢酸エチルおよびジメチルフタレートなどのエステル系溶媒、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジ-*n*-アミルエーテル、テトラヒドロフランおよびジオキシアニソールのようなエーテル系溶媒を挙げることができる。

【0045】また本発明において、ポリオレフィンをグラフト変性するに際して、還元性物質を用いてもよい。還元性物質は、得られる変性ポリオレフィンにおけるグラフト量を向上させる作用を有する。還元性物質としては、鉄(II)イオン、クロムイオン、コバルトイオン、ニッケルイオン、パラジウムイオン、亜硫酸塩、ヒドロキシルアミン、ヒドラジンなどのほか、-SH、-SO<sub>3</sub>H、-NHNH<sub>2</sub>、-COCH(OH)-などの基を含む化合物が挙げられる。

【0046】このような還元性物質としては、具体的には、塩化第一鉄、重クロム酸カリウム、塩化コバルト、ナフテン酸コバルト、塩化パラジウム、エタノールアミン、ジエタノールアミン、*N,N*-ジメチルアニリン、ヒドラジン、エチルメルカプタン、ベンゼンスルホン酸、*p*-トルエンスルホン酸などが挙げられる。上記の還元性物質は、ポリオレフィン(A)100重量部に対して、通常は、0.001~5重量部、好ましくは0.1~3重量部の量で使用される。

【0047】このようなグラフト重合は、ポリオレフィン(A)の少なくとも一部が固体の状態、溶解した状態、少なくとも一部が有機溶媒に溶解した状態のいずれの状態で行っても良い。グラフト重合をポリオレフィン(A)の少なくとも一部が有機溶媒に溶解した状態で行う場合には、通常は50~200℃、好ましくは60~190℃、さらに好ましくは70~180℃の温度で反応を行う。

【0048】その際に使用される有機溶媒とは、ポリオレフィン(A)を溶解し得る有機溶媒であれば特に限定することなく使用することができる。このような有機溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素系溶媒などが挙げられる。また、グラフト重合をポリオレフィン(A)が溶解した状態で行う場合には、反応温度は、通常ポリオレフィンの融点以上



である。具体的には通常80～300℃、好ましくは80～250℃の範囲である。

【0049】グラフト重合に押出機を用いる場合には、ポリオレフィン、脂環式エポキシ基含有エチレン性不飽和単量体（必要に応じてその他のエチレン性不飽和単量体を含む）および必要に応じてラジカル開始剤を予め混合し、この混合物をホッパーより押出機に供給する方法、ポリオレフィンおよび必要に応じてラジカル開始剤をホッパーより押出機に供給し、ホッパー付近から押出機先端までの間の任意の部分に設置した供給口より脂環式エポキシ基含有エチレン性不飽和単量体等を必要に応じて溶媒に溶解した状態で供給する方法等が例示される。

【0050】また、脂環式エポキシ基含有エチレン性不飽和単量体（B）とその他のエチレン性不飽和単量体とともにグラフト重合する場合には、それぞれのモノマーを混合して添加しても、それぞれ別々の導管より反応系に添加しても、さらには一方のモノマーを供給し終わった後に他のモノマーを添加してもいずれの方法によっても行うことが可能であるが、なかでも脂環式エポキシ基含有エチレン性不飽和単量体（B）とその他のエチレン性不飽和単量体を混合して添加するか、それぞれを別々の導管より反応系に添加する方法を採ることが、グラフト効率が高く、接着性能に優れる変性ポリオレフィンが得られる点で好ましい。

【0051】このようにして調製された変性ポリオレフィン中における脂環式エポキシ基含有エチレン性不飽和単量体から誘導されるグラフト基のグラフト量は、変性ポリオレフィンを100重量%として、通常は0.01～50重量%、好ましくは0.02～30重量%、さらに好ましくは0.03～10重量%、最も好ましくは0.03～5重量%の範囲内にある。

【0052】本発明において脂環式エポキシ基含有エチレン性不飽和単量体（B）とともに、その他のエチレン性不飽和単量体をグラフト重合させる場合には、その他のエチレン性不飽和単量体のグラフト量は、通常0.01～50重量%、好ましくは0.02～30重量%、さらに好ましくは0.03～10重量%、最も好ましくは0.03～5重量%である。ただし、この場合に、脂環式エポキシ基含有エチレン性不飽和単量体（B）とその他のエチレン性不飽和単量体のグラフト量の合計は、通常0.02～60重量%、好ましくは0.03～40重量%、さらに好ましくは0.04～20重量%、最も好ましくは0.06～10重量%である。また、脂環式エポキシ基含有エチレン性不飽和単量体（B）とその他のエチレン性不飽和単量体のグラフト量比は通常99.5：0.5～1.0：99.0、好ましくは90：10～5：95、さらに好ましくは80：20～10：90である。

【0053】熱可塑性樹脂組成物

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、上記ポリオレフィン（A）に上記式（1）～（5）で表される少なくとも1種の脂環式エポキシ基含有エチレン性不飽和単量体（B）をグラフト重合して得られる上記変性ポリオレフィン（C）の2種以上から形成されていてもよい。または、上記変性ポリオレフィン（C）の1種以上と、それ以外の熱可塑性樹脂（D）とから形成されていてもよい。

【0054】さらに、本発明の熱可塑性樹脂組成物は、上記ポリオレフィン（A）に脂環式エポキシ基含有エチレン性不飽和単量体（B）およびその他のエチレン性不飽和単量体をグラフト重合して得られる上記変性ポリオレフィン（C'）の2種以上から形成されていてもよい。または、上記変性ポリオレフィン（C'）の1種以上と、それ以外の熱可塑性樹脂（D）とから形成されていてもよい。

【0055】変性ポリオレフィン（C）あるいは変性ポリオレフィン（C'）と熱可塑性樹脂（D）からなる熱可塑性樹脂組成物中の変性ポリオレフィン（C）あるいは変性ポリオレフィン（C'）の含有量は、通常1～90重量%、好ましくは、2～80重量%、さらに好ましくは3～70重量%である。本発明では熱可塑性樹脂（D）として、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリエステル、ポリアセタール、ポリスチレン、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体（ABS）、ポリメタクリレート、ポリカーボネート、ポリフェニレンオキサイド、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ酢酸ビニル、エチレン-（メタ）アクリル酸エステル共重合体およびジエン系重合体から選ばれる1種以上の熱可塑性樹脂が好適に用いられる。

【0056】ポリオレフィンとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、ポリメチルペンテン、ポリメチルブテンなどのオレフィン単独重合体、エチレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体、プロピレン-エチレンランダム共重合体、プロピレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体、プロピレン-エチレン- $\alpha$ -オレフィン三元共重合体などのオレフィン共重合体などを挙げることができる。

【0057】この中でもポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体、プロピレン-エチレンランダム共重合体、プロピレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体が好ましい。なお、ポリオレフィンが炭素原子数3以上のオレフィンから得られるポリオレフィンである場合には、アイソタクチック重合体であってもよく、シンジオタクチック重合体であってもよい。

【0058】ポリオレフィンの製造にかかわる触媒としては、チーグラ-ナッタ型触媒またはメタロセン触媒等公知のいずれの触媒を用いても良い。ポリアミドとし

ては、ナイロンー6、ナイロンー66、ナイロンー10、ナイロンー12、ナイロンー46等の脂肪族ポリアミド、芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジアミンより製造される芳香族ポリアミドなどを挙げることができ、ナイロンー6が好ましい。

【0059】ポリエステルとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどの芳香族系ポリエステル、ポリカプロラクトン、ポリヒドロキシブチレートなどを挙げることができ、ポリエチレンテレフタレートが好ましい。ポリアセタールとしては、ポリホルムアルデヒド（ポリオキシメチレン）、ポリアセトアルデヒド、ポリプロピオンアルデヒド、ポリブチルアルデヒドなどを挙げることができ、ポリホルムアルデヒドが特に好ましい。

【0060】ポリスチレンは、スチレンの単独重合体であってもよく、スチレンとアクリロニトリル、メタクリル酸メチル、 $\alpha$ -メチルスチレンなどとの二元共重合体、例えば、アクリロニトリル-スチレン共重合体であってもよい。ABSとしては、アクリロニトリルから誘導される構成単位を20～35モル%の量で含有し、ブタジエンから誘導される構成単位を20～30モル%の量で含有し、スチレンから誘導される構成単位を40～60モル%の量で含有するものが好ましく用いられる。

【0061】ポリメタクリレートとしては、ポリメチルメタクリレート（PMMA）が好ましい。ポリカーボネートとしては、ビス（4-ヒドロキシフェニル）メタン、1,1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）エタン、2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン、2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）ブタンなどから得られるポリカーボネートを挙げることができ、2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパンから得られるポリカーボネートが好ましい。

【0062】ポリフェニレンオキシドとしては、ポリ（2,6-ジメチル-1,4-フェニレンオキシド）が好ましい。ポリ塩化ビニルは、塩化ビニルの単独重合体であってもよく、塩化ビニリデン、アクリル酸エステル、アクリロニトリル、アロピレンなどとの共重合体であってもよい。

【0063】ポリ塩化ビニリデンは、通常塩化ビニリデン単位を85%以上含む、塩化ビニル、アクリロニトリル、（メタ）アクリル酸エステル、アリルエステル、不飽和エーテル、スチレンなどとの共重合体が用いられる。ポリ酢酸ビニルは、酢酸ビニルの単独重合体であってもよく、エチレン、塩化ビニルとの共重合体であってもよい。これらのうち、エチレン-酢酸ビニル共重合体が好ましい。

【0064】エチレン-（メタ）アクリル酸エステル共重合体としては、エチレン-メチルアクリレート共重合体、エチレン-エチルアクリレート共重合体、エチレン-メチルメタクリレート共重合体、エチレン-エチルメ

タクリレート共重合体が好ましい。ジエン系重合体としては、ポリブタジエン、ポリイソプレンまたは水添されていてもよい芳香族炭化水素系ブロック共重合体を挙げることができる。

【0065】水添されていてもよい芳香族炭化水素系ブロック共重合体は、芳香族ビニルから導かれるブロック重合単位（X）と、共役ジエンから導かれるブロック重合単位（Y）とからなる芳香族ビニル-共役ジエンブロック共重合体およびその水添物である。このような構成の芳香族ビニル-共役ジエンブロック共重合体の形態は、たとえばX（YX）<sub>n</sub> または（XY）<sub>n</sub> [nは1以上の整数]で示される。

【0066】このうち、X（YX）<sub>n</sub>、特にX-Y-Xの形態をとるブロック共重合体が好ましく、具体的には、ポリスチレン-ポリブタジエン（またはポリイソプレンまたはポリイソプレン-ブタジエン）-ポリスチレンの形態をとるスチレン系ブロック共重合体が好ましい。このようなスチレン系ブロック共重合体では、ハードセグメントである芳香族ビニルブロック重合単位（X）が、共役ジエンブロック重合単位（Y）の橋かけ点として存在し物理架橋（ドメイン）を形成している。この芳香族ビニルブロック重合単位（X）間に存在する共役ジエンブロック重合単位（Y）は、ソフトセグメントであってゴム弾性を有している。

【0067】上記のようなブロック重合単位（X）を形成する芳香族ビニルとしては、具体的には、スチレンのほか、 $\alpha$ -メチルスチレン、3-メチルスチレン、p-メチルスチレン、4-プロピルスチレン、4-ドデシルスチレン、4-シクロヘキシルスチレン、2-エチル-4-ベンジルスチレン、4-（フェニルブチル）スチレンなどのスチレン誘導体が挙げられる。これらのうちでは、スチレンが好ましい。

【0068】また、ブロック重合単位（Y）を形成する共役ジエンとしては、ブタジエン、イソプレン、ペンタジエン、2,3-ジメチルブタジエンおよびこれらの組合せなどが挙げられる。これらのうち、ブタジエンまたはイソプレンまたはブタジエンとイソプレンとの組合せが好ましい。この共役ジエンブロック重合単位（Y）がブタジエンとイソプレンとから導かれる場合には、イソプレンから導かれる単位を40モル%以上の量で含有していることが好ましい。また、このようにブタジエン-イソプレン共重合単位からなる共役ジエンブロック重合単位（Y）は、ブタジエンとイソプレンとのランダム共重合単位、ブロック共重合単位またはテーパー共重合単位のいずれであってもよい。

【0069】上記のような芳香族ビニル-共役ジエンブロック共重合体は、芳香族ビニルブロック重合単位（X）含有量が22重量%以下であり、好ましくは5～22重量%である。この芳香族ビニル重合単位の含有量は、赤外線分光法、NMR分光法などの常法によって測

定することができる。また、芳香族ビニル・共役ジエンブロック共重合体のメルトフローレート (MFR: ASTM D 1238, 200℃、荷重2.16kg) は、通常5 g/10分以上であり、好ましくは5~100 g/10分である。

【0070】上記のような芳香族ビニル・共役ジエンブロック共重合体の製造方法としては、種々の方法が挙げられ、例えば、(1)n-ブチルリチウムなどのアルキルリチウム化合物を開始剤として、芳香族ビニル化合物、次いで共役ジエンを逐次重合させる方法、(2)芳香族ビニル化合物、次いで共役ジエンを重合させ、これをカップリング剤によりカップリングさせる方法、(3)リチウム化合物を開始剤として、共役ジエン、次いで芳香族ビニル化合物を逐次重合させる方法などを挙げることができる。

【0071】また、芳香族ビニル・共役ジエンブロック共重合体の水添物は、上記のような芳香族ビニル・共役ジエンブロック共重合体を公知の方法により水添することにより得ることができる。芳香族ビニル・共役ジエンブロック共重合体の水添物は、通常、水添率が90%以上である。この水添率は、共役ジエンブロック重合単位 (Y) 中の炭素-炭素二重結合の全量を100%としたときの値である。

【0072】このような芳香族ビニル・共役ジエンブロック共重合体の水添物としては、具体的には、スチレン・イソプレンブロック共重合体の水添物 (SEP)、スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体の水添物 (SEPS; ポリスチレン・ポリエチレン/プロピレン・ポリスチレンブロック共重合体)、スチレン・ブタジエンブロック共重合体の水添物 (SEBS; ポリスチレン・ポリエチレン/ブチレン・ポリスチレンブロック共重合体) などが挙げられる。

【0073】より具体的には、HYBRAR [クラレ (株) 製]、クレイトン [シェル化学 (株) 製]、キャリフレックスTR [シェル化学 (株) 製]、ソルプレン [フィリップスベトロリファム社製]、ユーロプレンスOLT [アニッチ社製]、タフプレン [旭化成工業 (株) 製]、ソルプレン-T [日本エラストマー社製]、JSR-TR [日本合成ゴム (株) 製]、電化STR [電気化学工業 (株) 製]、クインタック [日本ゼオン (株) 製]、クレイトンG [シェル化学 (株) 製]、タフテック [旭化成工業 (株) 製] (以上商品名) などが挙げられる。

【0074】上記のような熱可塑性樹脂 (D) は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。これらの熱可塑性樹脂の中では、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド、ポリスチレン、ジエン系重合体を用いることが好ましい。

接着性樹脂組成物

本発明の接着性樹脂組成物は、上記変性ポリオレフィン

単独、または上記熱可塑性樹脂組成物からなる。すなわち、上記ポリオレフィン (A) に上記式 (1)~(5) で表される少なくとも1種の脂環式エポキシ基含有エチレン性不飽和単量体 (B) をグラフト重合して得られる上記変性ポリオレフィン (C) の2種以上から形成されていてもよく、または上記変性ポリオレフィン (C) の1種以上と上記熱可塑性樹脂 (D) からなる上記熱可塑性樹脂組成物から形成されていてもよい。

【0075】さらに、本発明の接着性樹脂組成物は、上記ポリオレフィン (A) に脂環式エポキシ基含有エチレン性不飽和単量体 (B) およびその他のエチレン性不飽和単量体をグラフト重合して得られる上記変性ポリオレフィン (C') の2種以上から形成されていてもよく、または、上記変性ポリオレフィン (C') の1種以上と、上記熱可塑性樹脂 (D) からなる上記熱可塑性樹脂組成物から形成されていてもよい。

【0076】上記熱可塑性樹脂組成物を接着性樹脂組成物として使用する場合には、熱可塑性樹脂組成物中の変性ポリオレフィンの含有量は、通常1~90重量%、好ましくは、2~80重量%、さらに好ましくは3~70重量%である。本発明の接着性樹脂組成物はポリオレフィンと極性樹脂、ポリオレフィン同士、極性樹脂同士、ポリオレフィンと金属、金属同士のいずれの接着にも使用することができる。また、接着性樹脂組成物そのものを金属や極性樹脂と積層して使用することもできる。

【0077】ここで、本発明の接着性樹脂組成物で接着可能な極性樹脂としては、ポリアミド、ポリエステル、ポリアセタール、ポリスチレン、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体 (ABS)、ポリメタクリレート、ポリカーボネート、ポリフェニレンオキサイド、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンなどが挙げられる。

【0078】その他の添加物

本発明で用いられる変性ポリオレフィンおよび熱可塑性樹脂組成物は、架橋剤、充填剤、架橋促進剤、架橋助剤、軟化剤、粘着付与剤、老化防止剤、発泡剤、加工助剤、密着性付与剤、無機充填剤、有機フィラー、結晶核剤、耐熱安定剤、耐候安定剤、帯電防止剤、着色剤、滑剤、難燃剤、ブルーミング防止剤などを含んでいてもよい。

【0079】架橋剤としては、イオウ、イオウ化合物および有機過酸化物などが挙げられる。具体的には、イオウとしては、粉末イオウ、沈降イオウ、コロイドイオウ、表面処理イオウ、不溶性イオウなどが挙げられる。イオウ化合物としては、塩化イオウ、二塩化イオウ、高分子多硫化物などが挙げられる。また、架橋温度で活性イオウを放出して架橋するイオウ化合物、例えば、モルフォリンジスルフィド、アルキルフェノールジスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド、ジペンタメチルチウラムテトラスルフィド、ジメチルジチオカルバ

ミン酸セレンなども使用することができる。

【0080】なお、架橋剤としてイオウまたはイオウ化合物を用いる場合には、架橋促進剤を併用することが好ましい。有機過酸化物としては、ジクミルパーオキシド(DCP)、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、*t*-ブチルクミルパーオキシド、ジ-*t*-アミルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン-3,2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)-ヘキサン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(*t*-ブチルパーオキシ-*m*-イソプロピル)ベンゼン、*t*-ブチルヒドロパーオキシドなどのアルキルパーオキシド類、*t*-ブチルパーオキシアセテート、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート、*t*-ブチルパーオキシビバレート、*t*-ブチルパーオキシマレイン酸、*t*-ブチルパーオキシネオデカノエート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、ジ-*t*-ブチルパーオキシフタレートなどのパーオキシエステル類、ジシクロヘキサノンパーオキシドなどのケトンパーオキシド類が挙げられる。これらの有機過酸化物は、単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0081】これらのうちでは、1分半減期温度が130℃～200℃である有機過酸化物が好ましく、具体的にジクミルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、*t*-ブチルクミルパーオキシド、ジ-*t*-アミルパーオキシド、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)-ヘキサンなどが好ましい。なお、架橋剤として有機過酸化物を用いる場合には、架橋助剤を併用することが好ましい。

【0082】上記のような各種架橋剤のうち、イオウまたはイオウ系化合物、特にイオウを用いると優れた特性の架橋物を得ることができるので好ましいが、有機過酸化物は、特に架橋効率に優れている点でより好ましい。架橋剤がイオウまたはイオウ系化合物である場合には、これら架橋剤は、上記変性ポリオレフィン(C)若しくは変性ポリオレフィン(C')または熱可塑性樹脂組成物(E)100重量部に対して、通常0.5～10重量部、好ましくは0.5～9重量部、さらに好ましくは0.5～8重量部の割合で用いられる。

【0083】架橋剤が有機過酸化物である場合には、該架橋剤は、上記変性ポリオレフィン(C)若しくは変性ポリオレフィン(C')または熱可塑性樹脂組成物(E)100重量部に対して、0.05～3.0重量部、好ましくは0.1～1.5重量部の量で用いられる。またこの架橋剤は、上記変性ポリオレフィン(C)若しくは変性ポリオレフィン(C')または熱可塑性樹脂組成物(E)100グラムに対して、 $1 \times 10^{-5}$ ～ $1 \times 10^{-1}$ モル好ましくは $1 \times 10^{-5}$ ～ $1 \times 10^{-2}$ モルの量で用いられる。

【0084】これらの架橋剤の配合量が上記範囲にあると、上記変性ポリオレフィン(C)若しくは変性ポリオレフィン(C')または熱可塑性樹脂組成物(E)の架橋が適度に行われ、得られる架橋物は、歪み回復、反撓弾性等のゴムの性質や機械的強度に優れ、押出シート成形した場合にもその表面荒れがなく良好な外観を呈し、しかも上記変性ポリオレフィン(C)若しくは変性ポリオレフィン(C')または熱可塑性樹脂組成物(E)の分子量の低下もほとんどなく、組成物(成形体)の機械的強度が優れる傾向がある。

【0085】なお、架橋処理した組成物は、通常の溶融混練のみで得られた組成物に比べて、引張強度、引裂強度に優れ、表面硬度が低く永久伸びが小さいゴムの性質を示し、エラストマーとしての物性バランスに優れる。なお、この組成物が架橋されているか否かは、本発明の組成物を沸騰キシレン中で4時間以上煮沸した後400メッシュの金網で濾過した残渣が本組成物100重量部に対して10重量部以上であるか否かで判断される。

【0086】充填剤には、補強性のある充填剤と補強性のない充填剤とがある。補強性のある充填剤は、架橋物の引張り強さ、引裂き強さ、耐摩耗性などの機械的性質を高める効果がある。このような充填剤として具体的には、SRF、GPF、FEF、MAF、HAF、ISAF、SAF、FT、MTなどのカーボンブラック、これらカーボンブラックをシランカップリング剤などで表面処理したもの、シリカ、活性炭炭酸カルシウム、微粉タルクなどが挙げられる。

【0087】充填剤としてカーボンブラックを用いる場合、通常ゴムに使用されるカーボンブラックならばその種類は問わず全て用いることができる。また、補強性のない充填剤は、物性にあまり影響を与えることなく、ゴム製品の硬さを高めたり、コストを引き下げたりすることを目的として使用される。このような充填剤としては、具体的には、タルク、クレイ、炭酸カルシウムなどが挙げられる。

【0088】架橋剤を含む変性ポリオレフィン(C)若しくは変性ポリオレフィン(C')または熱可塑性樹脂組成物(E)から架橋物を製造するには、通常一般のゴムを架橋するときと同様に、変性ポリオレフィン(C)若しくは変性ポリオレフィン(C')または熱可塑性樹脂組成物(E)を一旦調製し、次いで、これを所望の形状に成形した後に加熱などして架橋を行えばよい。

【0089】架橋促進剤として具体的には、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド(CBZ)、N-オキシジエチレン-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N,N-ジイソプロピル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-(2,4-ジニトロフェニル)メルカプトベンゾチアゾール、2-(2,6-ジエチル-4-ホルリノチオ)ベンゾチアゾール、ジベンゾチアジリジルスルフィド等のチアゾール

系化合物；ジフェニルグアニジン（DPG）、トリフェニルグアニジン、ジオルソニトリルグアニジン、オルソニトリルバイグアニド、ジフェニルグアニジンフタレート等のグアニジン化合物；アセトアルデヒド-アニリン反応物、ブチルアルデヒド-アニリン縮合物、ヘキサメチレンテトラミン、アセトアルデヒドアンモニア等のアルデヒドアミンまたはアルデヒドアンモニア系化合物；2-メルカプトイミダズリン等のイミダズリン系化合物；チオカルバニリド、ジエチルチオユリア、ジブチルチオユリア、トリメチルチオユリア、ジオルソトリルチオユリア等のチオユリア系化合物；テトラメチルチウラムモノスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィド、ペンタメチレンチウラムテトラスルフィド等のチウラム系化合物；ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジ-n-ブチルジチオカルバミン酸亜鉛、エチルフェニルジチオカルバミン酸亜鉛、ブチルフェニルジチオカルバミン酸亜鉛、ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジメチルジチオカルバミン酸セレン、ジメチルジチオカルバミン酸テルル等のジチオ酸塩系化合物；ジブチルキサントゲン酸亜鉛等のザンテート系化合物；亜鉛華等の化合物などを挙げることができる。

【0090】これらの架橋促進剤は、上記変性ポリオレフィン（C）若しくは変性ポリオレフィン（C'）または熱可塑性樹脂組成物（E）100重量部に対して、1～20重量部、好ましくは2～10重量部の量で用いられる。架橋助剤は、有機過酸化物架橋の際に用いられ、架橋助剤としては、イオウ；p-キノンジオキシム、p,p'-ジベンジルキノンジオキシムなどのキノンジオキシム系化合物；および多官能性モノマー、例えば、トリメチロールプロパントリアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレートなどの（メタ）アクリレート系化合物；ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレートなどのアリル系化合物；N,N'-m-フェニレンビスマレイミドなどのマレイミド系化合物；ジビニルベンゼンなどが挙げられる。

【0091】これら架橋助剤は、有機過酸化物1モルに対して0.5～2モル、好ましくはほぼ等モルの量で用いることが好ましい。架橋助剤の使用量が上記範囲を超えて多いと、架橋反応が過度に進行して組成物の流動性が低下し、成形性が低下し、組成物中に残留する未反応モノマーが多くなる場合がある。軟化剤としては、従来ゴムに配合されている軟化剤が広く用いられ、具体的には、プロセスオイル、潤滑油、パラフィン、流動パラフィン、石油アスファルト、ワセリンなどの石油系軟化剤；コールタール、コールタールピッチなどのコールタール系軟化剤；ヒマシ油、アマニ油、サタネ油、ヤシ油などの脂肪油系軟化剤；トール油、サブ、蜜ロウ、カルナウバロウ、ラノリンなどのロウ類；リシノール酸、パ

ルミチン酸、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸亜鉛などの脂肪酸および脂肪酸塩；石油樹脂、アタクチックポリプロピレン、クマロンインデン樹脂などの合成高分子物質を挙げることができる。

【0092】中でも、石油系軟化剤が好ましく用いられ、特にプロセスオイルが好ましく用いられる。軟化剤は、上記変性ポリオレフィン（C）若しくは変性ポリオレフィン（C'）または熱可塑性樹脂組成物（E）100重量部に対して、200重量部以下、好ましくは5～200重量部、より好ましくは10～150重量部、さらに好ましくは10～100重量部の量で用いられる。

【0093】発泡剤としては、一般的にゴムを発泡成形する際に用いられる発泡剤を広く使用することができる。具体的には、重炭酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、重炭酸アンモニウム、炭酸アンモニウム、亜硝酸アンモニウムなどの無機発泡剤、N,N'-ジメチル-N,N'-ジニトロソテレフタルアミド、N,N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミンなどのニトロソ化合物、アゾジカルボンアミド、アゾビスイソブチロニトリル、アゾシクロヘキシルニトリル、アゾジアミノベンゼン、バリウムアゾジカルボキシレートなどのアゾ化合物、ベンゼンスルホンヒドラジド、トルエンスルホンヒドラジド、p,p'-オキシビス（ベンゼンスルホンヒドラジド）、ジフェニルスルホン-3,3'-ジスルホンヒドラジドなどのスルホンヒドラジド化合物、カルシウムアジド、4,4'-ジフェニルジスルホンアジド、p-トルエンスルホンアジドなどのアジド化合物が挙げられる。

【0094】これらのうちでは、ニトロソ化合物、アゾ化合物、アジド化合物が好ましい。発泡剤は、上記変性ポリオレフィン（C）若しくは変性ポリオレフィン（C'）または熱可塑性樹脂組成物（E）100重量部に対して、0.5～30重量部、好ましくは1～20重量部の量で用いられる。このような量で発泡剤を含有する上記変性ポリオレフィン（C）若しくは変性ポリオレフィン（C'）または熱可塑性樹脂組成物（E）からは、見掛け比重が0.03～0.8g/cm<sup>3</sup>の発泡体を製造することができる。

【0095】また、発泡剤とともに発泡助剤を用いることもでき、発泡助剤を併用すると、発泡剤の分解温度の低下、分解促進、気泡の均一化などの効果がある。このような発泡助剤としては、サリチル酸、フタル酸、ステアリン酸、しょう酸などの有機酸、尿素またはその誘導体などが挙げられる。発泡助剤は、上記変性ポリオレフィン（C）若しくは変性ポリオレフィン（C'）または熱可塑性樹脂組成物（E）100重量部に対して、0.01～10重量部、好ましくは0.1～5重量部の量で用いられる。

【0096】加工助剤としては、一般的に加工助剤としてゴムに配合されるものを広く使用することができる。具体的には、リシノール酸、ステアリン酸、パルチミン

酸、ラウリン酸などの酸、これら高級脂肪酸の塩たとえばステアリン酸バリウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムまたはエステル類などが挙げられる。加工助剤は、上記変性ポリオレフィン(C)若しくは変性ポリオレフィン(C')または熱可塑性樹脂組成物

(E) 100重量部に対して、10重量部以下、好ましくは5重量部以下の量で適宜用いられる。

【0097】密着性付与剤は、架橋物と塗膜などの加飾層との密着性を改良するものであり、例えば、有機スズ化合物、第3級アミン化合物、水酸基含有(共)重合体、金属水酸化物などが挙げられる。無機充填材として、具体的には、微粉末タルク、カオリナイト、焼成クレー、パイロフィライト、セリサイト、ウォラスナイトなどの天然珪酸または珪酸塩、沈降性炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどの炭酸塩、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムなどの水酸化物、酸化亜鉛、亜鉛華、酸化マグネシウムなどの酸化物、含水珪酸カルシウム、含水珪酸アルミニウム、含水珪酸、無水珪酸などの合成珪酸または珪酸塩などの粉末状充填剤、マイカなどのフレーク状充填剤、塩基性硫酸マグネシウムウィスカー、チタン酸カルシウムウィスカー、ホウ酸アルミニウムウィスカー、セピオライト、PMF(Processed Mineral Fiber)、ゾノトライト、チタン酸カリ、エラストダイトなどの繊維状充填剤、ガラスバルン、フライアッシュバルンなどのバルン状充填剤などを用いることができる。

【0098】本発明では、これらのうちでもタルクが好ましく用いられ、特に平均粒径0.01~10 $\mu$ mの微粉末タルクが好ましく用いられる。なおタルクの平均粒径は、液相沈降方法によって測定することができる。また本発明で用いられる無機充填材、特にタルクは、無処理であっても予め表面処理されていてもよい。

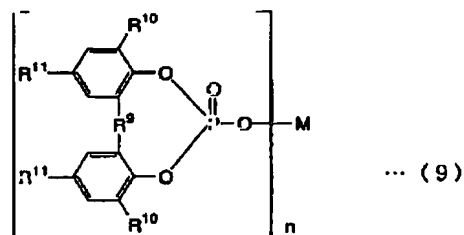
【0099】この表面処理の例としては、具体的には、シランカップリング剤、高級脂肪酸、脂肪酸金属塩、不飽和有機酸、有機チタネート、樹脂酸、ポリエチレングリコールなどの処理剤を用いる化学的または物理的処理が挙げられる。このような表面処理が施されたタルクを用いると、ウェルド強度、塗装性、成形加工性にも優れた成形体を得ることができる。

【0100】上記のような無機充填材は、2種以上併用してもよい。また、本発明では、このような無機充填材とともに、ハイスチレン類、リグニン、再ゴムなどの有機充填剤を用いることもできる。結晶核剤としては、従来知られている種々の核剤が、特に制限されることなく用いられる。結晶核剤として下記に挙げる芳香族リン酸エステル塩、ベンジリデンソルビトール、芳香族カルボン酸、ロジン系核剤などが例示される。

【0101】芳香族リン酸エステル塩としては、下記式(9)で表される化合物を挙げることができる。

【0102】

【化7】



【0103】(式中、R<sup>9</sup>は酸素原子、硫黄原子または炭素原子数が1~10の炭化水素基を、R<sup>10</sup>およびR<sup>11</sup>は水素原子または炭素原子数は1~10の炭化水素基であり、R<sup>10</sup>およびR<sup>11</sup>は同種であっても異種であってもよく、R<sup>10</sup>同士、R<sup>11</sup>同士またはR<sup>10</sup>とR<sup>11</sup>とが結合して環状となっていてよい。Mは1~3価の金属原子を示し、nは1~3の整数である。)

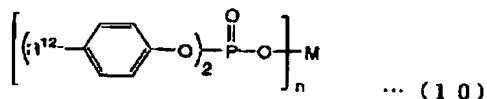
前記式(9)で表される化合物として具体的には、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-*tert*-ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-*tert*-ブチルフェニル)フォスフェート、リチウム-2,2'-メチレン-ビス-(4,6-ジ-*tert*-ブチルフェニル)フォスフェート、リチウム-2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-*tert*-ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-エチリデン-ビス(4-*i*-プロピル-6-*tert*-ブチルフェニル)フォスフェート、リチウム-2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-*tert*-ブチルフェニル)フォスフェート、リチウム-2,2'-メチレン-ビス(4-エチル-6-*tert*-ブチルフェニル)フォスフェート、カルシウム-ビス[2,2'-チオビス(4-メチル-6-*tert*-ブチルフェニル)フォスフェート]、カルシウム-ビス[2,2'-チオビス(4-エチル-6-*tert*-ブチルフェニル)フォスフェート]、カルシウム-ビス[2,2'-チオビス-(4,6-ジ-*tert*-ブチルフェニル)フォスフェート]、マグネシウム-ビス[2,2'-チオビス(4,6-ジ-*tert*-ブチルフェニル)フォスフェート]、マグネシウム-ビス[2,2'-チオビス-(4-*tert*-オクチルフェニル)フォスフェート]、ナトリウム-2,2'-ブチリデン-ビス(4,6-ジ-メチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-ブチリデン-ビス(4,6-ジ-*tert*-ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-*tert*-オクチルメチレン-ビス(4,6-ジ-メチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-*tert*-オクチルメチレン-ビス(4,6-ジ-*tert*-ブチルフェニル)フォスフェート、カルシウム-ビス-[2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-*tert*-ブチルフェニル)フォスフェート]、マグネシウム-ビス[2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-*tert*-ブチルフェニル)フォスフェート]、バリウム-ビス[2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-*tert*-ブチルフェニル)フォスフェート]、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-*tert*-ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス(4-エチル-6-*tert*-ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム(4,4'-ジメチル-5,6'-ジ-*tert*-ブチル-2,2'-ビフェニル)フォスフ

エート、カルシウム-ビス〔(4,4'-ジメチル-6,6'-ジ-*tert*-ブチル-2,2'-ビフェニル) フォスフェート〕、ナトリウム-2,2'-エチリデン-ビス(4-*m*-ブチル-6-*tert*-ブチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-メチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-エチルフェニル) フォスフェート、カリウム-2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-*tert*-ブチルフェニル) フォスフェート、カルシウム-ビス〔2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-*tert*-ブチルフェニル) フォスフェート〕、マグネシウム-ビス〔2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-*tert*-ブチルフェニル) フォスフェート〕、バリウム-ビス〔2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-*tert*-ブチルフェニル) フォスフェート〕、アルミニウム-トリス〔2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-*tert*-ブチルフェニル) フォスフェート〕およびアルミニウム-トリス〔2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-*tert*-ブチルフェニル) フォスフェート〕、およびこれらの2個以上の混合物を例示することができる。

【0104】特に、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-*tert*-ブチルフェニル) フォスフェートが好ましい。芳香族リン酸エステル塩として、下記式(10)で表される化合物を挙げることができる。

【0105】

【化8】



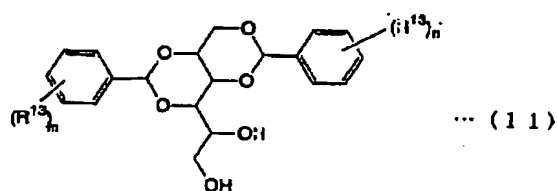
【0106】(式中、 $R^{12}$ は水素原子または炭素原子数が1~10の炭化水素基を示し、Mは1~3価の金属原子を示し、 $n$ は1~3の整数である。)

前記式(10)で表される化合物として具体的には、ナトリウム-ビス(4-*tert*-ブチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-ビス(4-メチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-ビス(4-エチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-ビス(4-*i*-プロピルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-ビス(4-*tert*-オクチルフェニル) フォスフェート、カリウム-ビス(4-*tert*-ブチルフェニル) フォスフェート、カルシウム-ビス(4-*tert*-ブチルフェニル) フォスフェート、マグネシウム-ビス(4-*tert*-ブチルフェニル) フォスフェート、リチウム-ビス(4-*tert*-ブチルフェニル) フォスフェート、アルミニウム-ビス(4-*tert*-ブチルフェニル) フォスフェート、およびこれらの2種以上の混合物を例示することができる。

【0107】特に、ナトリウム-ビス(4-*tert*-ブチルフェニル) フォスフェートが好ましい。ベンジリデンソルビトールとしては、下記式(11)で表される化合物を挙げることができる。

【0108】

【化9】



【0109】(式中、 $R^{13}$ は互いに同一でも異なってもよく、水素原子または炭素原子数が1~10の炭化水素基を示し、 $m$ および $n$ はそれぞれ0~5の整数である。)

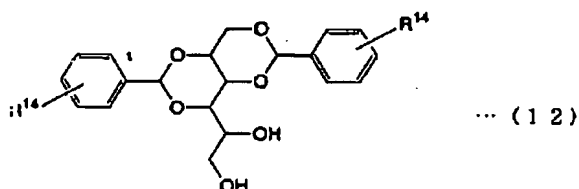
前記式(11)で表される化合物として具体的には、1,3,2,4-ジベンジリデンソルビトール、1,3-ベンジリデン-2,4-*p*-メチルベンジリデンソルビトール、1,3-ベンジリデン-2,4-*p*-エチルベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-メチルベンジリデン-2,4-ベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-エチルベンジリデン-2,4-ベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-メチルベンジリデン-2,4-*p*-エチルベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-エチルベンジリデン-2,4-*p*-メチルベンジリデンソルビトール、1,3,2,4-ジ(*p*-メチルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(*p*-エチルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(*p*-*n*-プロピルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(*p*-*i*-プロピルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(*p*-*n*-ブチルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(*p*-*s*-ブチルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(*p*-*tert*-ブチルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(2',4'-ジメチルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(*p*-メトキシベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(*p*-エトキシベンジリデン)ソルビトール、1,3-ベンジリデン-2,4-*p*-クロルベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-クロルベンジリデン-2,4-ベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-クロルベンジリデン-2,4-*p*-メチルベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-クロルベンジリデン-2,4-*p*-エチルベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-メチルベンジリデン-2,4-*p*-クロルベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-エチルベンジリデン-2,4-*p*-クロルベンジリデンソルビトールおよび1,3,2,4-ジ(*p*-クロルベンジリデン)ソルビトール、およびこれらの2個以上の混合物を例示できる。

【0110】特に、1,3,2,4-ジベンジリデンソルビトール、1,3,2,4-ジ(*p*-メチルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(*p*-エチルベンジリデン)ソルビトール、1,3-*p*-クロルベンジリデン-2,4-*p*-メチルベンジリデンソルビトール、1,3,2,4-ジ(*p*-クロルベンジリデン)ソルビトール、およびそれらの2種以上の混合物が好ましい。

【0111】上記のようなベンジリデンソルビトールの中では、下記式(12)で表される化合物を好ましい例として挙げることができる。

【0112】

## 【化10】

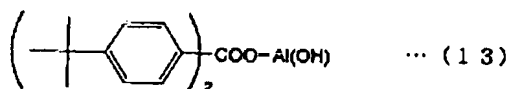


【0113】(式中、 $R^{14}$ は互いに同一でも異なってもよく、メチル基またはエチル基を示す。)

芳香族カルボン酸としては、下記式(13)で表されるアルミニウムヒドロキシジパラ-*p*-チルベンゾエートなどを挙げることができる。

## 【0114】

## 【化11】



【0115】ロジン系の結晶核剤としては、例えば、ロジン酸の金属塩があり、ロジン酸の金属塩とは、ロジン酸と金属化合物との反応生成物をいう。ロジン酸としては、ガムロジン、トール油ロジン、ウッドロジンなどの天然ロジン；不均化ロジン、水素化ロジン、脱水素化ロジン、重合ロジン、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸変性ロジンなどの各種変性ロジン；前記天然ロジンの精製物、変性ロジンの精製物などを例示できる。

【0116】なお、前記 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸変性ロジンの調製に用いられる不飽和カルボン酸としては、たとえばマレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸、アクリル酸、メタクリル酸などを挙げることができる。上記の中では、天然ロジン、変性ロジン、天然ロジンの精製物および変性ロジンの精製物からなる群より選ばれる少なくとも一種のロジン酸であることが好ましい。ここで、ロジン酸は、ピマル酸、サンダラコピマル酸、パラストリン酸、イソピマル酸、アビエチン酸、デヒドロアビエチン酸、ネオアビエチン酸、ジヒドロピマル酸、ジヒドロアビエチン酸、テトラヒドロアビエチン酸などから選ばれる樹脂酸を複数含んでいる。

【0117】前記ロジン酸と反応して金属塩を形成する金属化合物としては、ナトリウム、カリウム、マグネシウムなどの金属元素を有し、かつ前記ロジン酸と造塩する化合物が挙げられる。具体的には、前記金属の塩化物、硝酸塩、酢酸塩、硫酸塩、炭酸塩、酸化物、水酸化物などが挙げられる。その他の結晶核剤としては、高融点ポリマー、芳香族カルボン酸や脂肪族カルボン酸の金属塩、無機化合物などを例示できる。

【0118】高融点ポリマーとしては、ポリビニルシクロヘキサン、ポリビニルシクロペンタンなどのポリビニルシクロアルカン、ポリ3-メチル-1-ペンテン、ポリ3-

メチル-1-ブテン、ポリアルケニルシランなどが挙げられる。芳香族カルボン酸や脂肪族カルボン酸の金属塩としては、安息香酸アルミニウム塩、*p*-*t*-ブチル安息香酸アルミニウム塩、アジピン酸ナトリウム、チオフェネカルボン酸ナトリウム、ピローレカルボン酸ナトリウムなどが挙げられる。

## 【0119】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例により限定されるものではない。なお、以下に示す実施例における物性値の測定条件は次の通りである。

(1) 密度：190℃における2.16kg荷重でのメルトフローレート測定時に得られるストランドを120℃で1時間熱処理し、1時間かけて室温まで徐冷したのち、密度勾配管で測定した。

(2) メルトフローレート(MFR)：ASTM D1238-65Tに従い、190℃、2.16kg荷重の条件下に測定した。

(3) 結晶化度：成形後少なくとも24時間経過した厚さ1.0mmのプレスシートのX線回折測定により求めた。

## 【0120】

【実施例1】反応溶媒としてトルエンを用い、トルエン170ミリリットル当たり50gのエチレン・4-メチル-1-ペンテン共重合体(LLDPE-1、密度；0.920g/cc、エチレン含量；97モル%、MFR(190℃)；20.0g/10分、結晶化度；49.6%)を1リットルオートクレーブ中に仕込み、窒素雰囲気下140℃で溶解させた。次に、このポリマー溶液に3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレートのトルエン溶液(5g/40ミリリットル)およびジクミルパーオキシサイドのトルエン溶液(0.25g/40ミリリットル)を別々の導管から4時間かけて滴下した。滴下終了後、そのままの温度で更に2時間、後反応を行った。反応終了後室温まで冷却し、ポリマーのトルエン溶液を3リットルのアセトンに投入し、ポリマーを析出させた。析出したポリマーを濾過し、さらにアセトンで繰り返し洗浄し、80℃で一昼夜減圧乾燥して目的の変性エチレン系共重合体を得た。得られた変性エチレン系共重合体の元素分析より、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレートのグラフト量は、1.14重量%であることがわかった。

【0121】得られた変性エチレン系共重合体から次のようにしてフィルムを作製し、対A1接着強度および対PET接着強度を測定した。結果を表1に示す。

〔フィルムの作製〕プレス板上に厚さ0.1mmアルミニウム製シート、ポリイミド製シートおよび中央を20cm×20cm角に切り取った厚さ100 $\mu$ mのアルミニウム製シートをこの順に敷き、この中央(切り取られた部分)に4.0gの試料(変性重合体)を置いた。次



いで、ポリイミド製シート、アルミニウム製シート、プレス板をこの順にさらに重ねた。

【0122】上記プレス板で挟まれた試料を190℃のホットプレスの中に入れ、約5分間の予熱を行った後、試料内の気泡を取り除くため、加圧(50kg/cm<sup>2</sup>G)脱圧操作を数回繰り返した。次いで、100kg/cm<sup>2</sup>Gに昇圧し、5分間加圧加熱した。脱圧後、プレス板をプレス機から取り出し、20℃に圧着部が保たれた別のプレス機に移し、100kg/cm<sup>2</sup>Gで5分間加圧冷却を行った後、脱圧し、試料を取り出した。得られたフィルム(変性重合体フィルム)の均一な約150~170μmの厚さとなった部分を接着強度の測定用として使用した。

〔対A1接着強度の測定〕変性重合体フィルムを20cm×20cm角のアルミニウム製シート(厚さ50μm)2枚で挟み、前記「フィルムの作製」と同様のプレス条件で、アルミニウム製シートと変性重合体フィルムとを貼り合わせた。得られた積層体を15mm幅の短冊に切り、アルミニウム製シートと変性重合体フィルムとの接着界面を180°方向に剥離し、剥離強度を測定した。

〔対PET接着強度の測定〕変性重合体フィルムを20cm×20cm角のホモPET(ポリエチレンテレフタレート)フィルム(厚さ100μm)2枚で挟み、プレス温度を280℃、冷却用プレスの設定温度を-8℃とした以外は、前記「フィルムの作製」と同様のプレス条件で、アルミニウム製シートと変性重合体フィルムとを貼り合わせた。得られた積層体を15mm幅の短冊に切り、PETフィルムと変性重合体フィルムとの接着界面を180°方向に剥離し、剥離強度を測定した。

【0123】

【実施例2】3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレートのトルエン溶液を10g/40ミリリットルとした以外は、実施例1と同様の方法により、変性重合体を製造し、次いでフィルムを作製し、試験を行った。結果を表1に示す。

【0124】

【実施例3】脂環式エポキシ基含有エチレン性不飽和単量体として、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレートのトルエン溶液5g/40ミリリットルを用いた以外は、実施例1と同様の方法により変性重合体を製造し、次いでフィルムを作製し、試験を行った。結果を表1に示す。

【0125】

【実施例4】ポリオレフィンとして、トルエン170ミリリットル当たり50gのエチレン・オクテン共重合体(LLDPE-2、密度;0.905g/cc、エチレン含量;95モル%、MFR(190℃);20.0g/10分、結晶化度;35%)を用いた以外は、実施例1と同様の方法により変性重合体を製造し、次いでフィルム

を作製し、試験を行った。結果を表1に示す。

【0126】

【比較例1】脂環式エポキシ基含有エチレン性不飽和単量体に代えて、グリシジルメタクリレートのトルエン溶液5g/40ミリリットルを用いた以外は、実施例1と同様の方法により変性重合体を製造し、次いでフィルムを作製し、試験を行った。結果を表1に示す。

【0127】

【実施例5】ポリオレフィンとして、トルエン170ミリリットル当たり50gのエチレン・1-ブテン共重合体(EBR-1、密度;0.896g/cc、エチレン含量;90モル%、MFR(230℃);6.8g/10分、結晶化度;19%)を用いた以外は、実施例1と同様の方法により変性重合体を製造し、次いでフィルムを作製し、試験を行った。結果を表1に示す。

【0128】

【比較例2】エチレン・グリシジルメタクリレート共重合体(EGMA、グリシジルメタクリレート含量;12重量%)から、実施例1と同様の方法によりフィルムを作製し、試験を行った。結果を表1に示す。

【0129】

【実施例6】脂環式エポキシ基含有エチレン性不飽和単量体として、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレートのトルエン溶液5g/40ミリリットル、およびその他のエチレン性不飽和単量体として、スチレンのトルエン溶液5g/40ミリリットルを用い、これらを混合して反応系に添加した以外は、実施例1と同様の方法により変性重合体を製造し、次いでフィルムを作製し、試験を行った。結果を表1に示す。

【0130】

【実施例7】脂環式エポキシ基含有エチレン性不飽和単量体として、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレートのトルエン溶液12.5g/40ミリリットル、およびその他のエチレン性不飽和単量体として、スチレンのトルエン溶液12.5g/40ミリリットルを用い、これらを混合して反応系に添加した以外は、実施例1と同様の方法により変性重合体を製造し、次いでフィルムを作製し、試験を行った。結果を表1に示す。

【0131】

【実施例8】脂環式エポキシ基含有エチレン性不飽和単量体として、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレートのトルエン溶液25g/40ミリリットル、およびその他のエチレン性不飽和単量体として、スチレンのトルエン溶液25g/40ミリリットルを用い、これらを混合して反応系に添加した以外は、実施例1と同様の方法により変性重合体を製造し、次いでフィルムを作製し、試験を行った。結果を表1に示す。

【0132】表1より明らかなように、本発明におけるポリオレフィンに脂環式エポキシ基含有エチレン性不飽和単量体をグラフト重合して得られる変性ポリオレフィ

ン（実施例１～５）、およびポリオレフィンに脂環式エポキシ基含有エチレン性不飽和単量体とその他のエチレン性不飽和単量体をグラフト重合して得られる変性ポリオレフィン（実施例６～８）の対Ａ１接着性および対ＰＥＴ接着性は、初期接着力も高く、ガソリン浸漬後もその接着性は強固であり、金属と極性樹脂との接着性および耐溶剤性に優れている。特に、エチレン共重合体の密度およびエチレン含量の高い変性ポリオレフィン（実施例１～４および６～８）が優れている。

【０１３３】一方、本発明における脂環式エポキシ基含有エチレン性不飽和単量体とは異なるエチレン性不飽和単量体のみを用いた場合（比較例１）あるいは本発明の変性ポリオレフィンとは異なる共重合体（エチレン・グリ

シジルメタクリレート共重合体）を用いた場合（比較例２）は、対Ａ１接着性および対ＰＥＴ接着性が低い。また、比較例２における初期接着力は、他の実施例と同様に高いが、特にガソリン浸漬後は著しく接着性が低下している。

【０１３４】

【発明の効果】本発明の変性ポリオレフィンは、金属および極性樹脂との接着性、耐溶剤性に優れている。このような変性ポリオレフィンを熱可塑性樹脂組成物および接着性樹脂組成物の成分として好適に用いることができる。

【０１３５】

【表１】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	実施例 5	比較例 2	実施例 6	実施例 7	実施例 8
ポリオレフィン (g)	LLDPE-1 50	LLDPE-1 50	LLDPE-1 50	LLDPE-2 50	LLDPE-1 50	EBR-1 50	EGMA	LLDPE-1 50	LLDPE-1 50	LLDPE-1 50
脂環式エポキシ基含有 エチレン性不飽和単量体	3,4-エポキシ シクロヘキシ ルメチルアクリ レート	3,4-エポキシ シクロヘキシ ルメチルアクリ レート	3,4-エポキシ シクロヘキシ ルメチルメタクリ レート	3,4-エポキシ シクロヘキシ ルメチルアクリ レート	グリシジルメ タクリレート	3,4-エポキシ シクロヘキシ ルメチルアクリ レート	-	3,4-エポキシ シクロヘキシ ルメチルアクリ レート/スチレン	3,4-エポキシ シクロヘキシ ルメチルアクリ レート/スチレン	3,4-エポキシ シクロヘキシ ルメチルアクリ レート/スチレン
(g)	5	10	5	5	5	5	-	5/5	12.5/12.5	25/25
ラジカル開始剤 (g)	DCP	DCP	DCP	DCP	DCP	DCP	-	DCP	DCP	DCP
(g)	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	-	0.25	0.25	0.25
グラフト量 (重量%)	1.14	2.06	0.20	1.10	0.05	1.12	-	1.5/1.2	2.5/2.2	4.4/3.5
対Ａ１接着性 (Kg/15mm)										
初期接着力	1.5	2.0	1.3	1.8	0.9	2.0	2.0	1.6	2.2	3.0
ガソリン浸漬後	1.2	1.8	1.1	1.5	0.5	1.3	0.8	1.4	2.0	2.9
対PET接着性 (Kg/15mm)										
初期接着力	剥離不能	剥離不能	剥離不能	剥離不能	0.3	剥離不能	剥離不能	剥離不能	剥離不能	剥離不能
ガソリン浸漬後	剥離不能	剥離不能	剥離不能	剥離不能	0.7	2.0	0.8	剥離不能	剥離不能	剥離不能

DCP:

ジクミルパーオキシド

EGMA:

エチレン・グリシジルメタクリレート共重合体（グリシジルメタクリレート含量：12重量%）

LLDPE 1:

エチレン・４-メチル-１-ペンテン共重合体（密度：0.920g/cc、エチレン含量：97モル%、MFR (190℃)：20g/10分、結晶化度：49.6%）

LLDPE 2:

エチレン・オクテン共重合体（密度：0.905g/cc、エチレン含量：95モル%、MFR (190℃)：20g/10分、結晶化度：35%）

EBR-1:

エチレン・１-ブテン共重合体（密度：0.896g/cc、エチレン含量：90モル%、MFR (230℃)：6.8g/10分、結晶化度：19%）

【手続補正書】

【提出日】平成13年8月9日（2001.8.9）

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

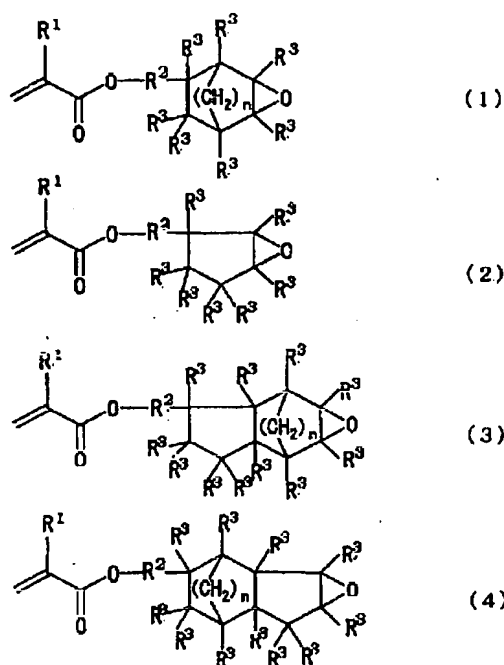
【補正対象項目名】請求項1

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項1】エチレンおよび炭素原子数3～20の $\alpha$ -オレフィンから選ばれる1種以上のオレフィンを重合してなるポリオレフィン（Ａ）に、下記式（１）～（４）で表される少なくとも1種の脂環式エポキシ基含有エチレン性不飽和単量体（Ｂ）が0.01～50重量%の範囲（但し、変性ポリオレフィンを100重量%とする。）でグラフト重合されていることを特徴とする変性ポリオレフィン。

【化1】



(式中、 $R^1$ は水素またはメチル基、 $R^2$ は単結合または炭素原子数1～20のヘテロ原子を含んでもよい二価の炭化水素基、 $R^3$ は水素または炭素原子数1～20のヘテロ原子を含んでもよい炭化水素基である。 $n$ は0～2の整数を表す。ただし、 $R^3$ は全て同一でもそれぞれ異なってもよい。)

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

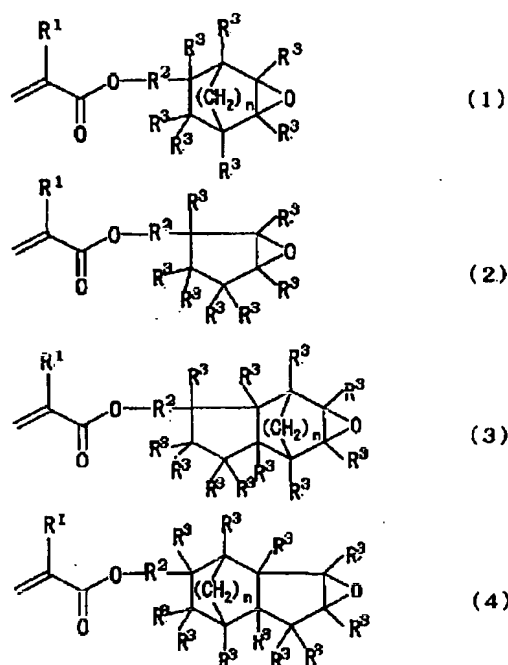
【補正対象項目名】請求項2

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項2】エチレンおよび炭素原子数3～20の $\alpha$ -オレフィンから選ばれる1種以上のオレフィンを重合してなるポリオレフィン(A)に、下記式(1)～(4)で表される少なくとも1種の脂環式エポキシ基含有エチレン性不飽和単量体(B)が0.01～50重量%、およびその他のエチレン性不飽和単量体が0.01～50重量%(ただし、変性ポリオレフィンを100重量%とし、(B)とその他のエチレン性不飽和単量体のグラフト量の合計は0.02～60重量%)の範囲でグラフト重合されていることを特徴とする変性ポリオレフィン。

〔化2〕



(式中、 $R^1$ は水素またはメチル基、 $R^2$ は単結合または炭素原子数1～20のヘテロ原子を含んでもよい二価の炭化水素基、 $R^3$ は水素または炭素原子数1～20のヘテロ原子を含んでもよい炭化水素基である。 $n$ は0～2の整数を表す。ただし、 $R^3$ は全て同一でもそれぞれ異なってもよい。)

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項6

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項6】ポリオレフィン(A)に上記式(1)～(4)で表される少なくとも1種の脂環式エポキシ基含有エチレン性不飽和単量体(B)をグラフト重合して得られる請求項1に記載の変性ポリオレフィン(C)と熱可塑性樹脂(D)からなることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項7

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項7】ポリオレフィン(A)に上記式(1)～(4)で表される少なくとも1種の脂環式エポキシ基含有エチレン性不飽和単量体(B)およびその他のエチレン性不飽和単量体をグラフト重合して得られる請求項2に記載の変性ポリオレフィン(C')と熱可塑性樹脂(D)からなることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項12

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項12】ポリオレフィン(A)に上記式(1)～(4)で表される少なくとも1種の脂環式エポキシ基含有エチレン性不飽和単量体(B)をグラフト重合して得られる請求項1に記載の変性ポリオレフィン(C)と熱可塑性樹脂(D)からなることを特徴とする接着性樹脂組成物。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項13

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項13】ポリオレフィン(A)に上記式(1)～(4)で表される少なくとも1種の脂環式エポキシ基含有エチレン性不飽和単量体(B)およびその他のエチレン性不飽和単量体をグラフト重合して得られる請求項2に記載の変性ポリオレフィン(C')と熱可塑性樹脂(D)からなることを特徴とする接着性樹脂組成物。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正内容】

【0005】

【発明の概要】本発明の変性ポリオレフィン(A)は、エチレンおよび炭素原子数3～20の $\alpha$ -オレフィンから選ばれる1種以上のオレフィンを重合してなるポリオレフィン(A)に、下記式(1)～(4)で表される少なくとも1種の脂環式エポキシ基含有エチレン性不飽和単量体(B)が0.01～50重量%の範囲(但し、変性ポリオレフィンを100重量%とする。)でグラフト重合されていることを特徴としている。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

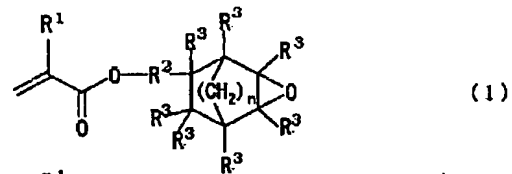
【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

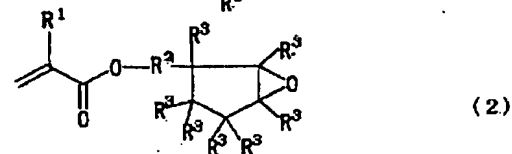
【補正内容】

【0006】

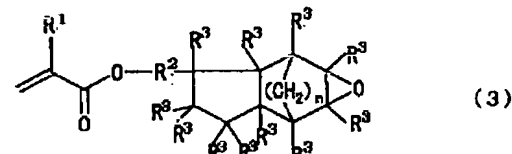
【化2】



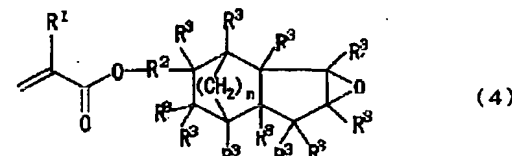
(1)



(2)



(3)



(4)

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正内容】

【0007】(式中、R<sup>1</sup>は水素またはメチル基、R<sup>2</sup>は単結合または炭素原子数1～20のヘテロ原子を含んでもよい二価の炭化水素基、R<sup>3</sup>は水素または炭素原子数1～20のヘテロ原子を含んでもよい炭化水素基である。nは0～2の整数を表す。ただし、R<sup>3</sup>は全て同一でもそれぞれ異なってもよい。)本発明の変性ポリオレフィン(A)は、また、エチレンおよび炭素原子数3～20の $\alpha$ -オレフィンから選ばれる1種以上のオレフィンを重合してなるポリオレフィン(A)に、上記式(1)～(4)で表される少なくとも1種の脂環式エポキシ基含有エチレン性不飽和単量体(B)が0.01～50重量%、およびその他のエチレン性不飽和単量体が0.01～50重量%(ただし、変性ポリオレフィンを100重量%とし、(B)とその他のエチレン性不飽和単量体のグラフト量の合計は0.02～60重量%)の範囲でグラフト重合されていることを特徴としている。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正内容】

【0009】本発明の熱可塑性樹脂組成物(E)は、上記ポリオレフィン(A)に上記式(1)～(4)で表される少なくとも1種の脂環式エポキシ基含有エチレン性不飽和単量体(B)をグラフト重合してなる上記変性ポ

リオレフィン(C)と熱可塑性樹脂(D)からなることを特徴としている。本発明の熱可塑性樹脂組成物(E)は、また、ポリオレフィン(A)に上記式(1)～(4)で表される少なくとも1種の脂環式エポキシ基含有エチレン性不飽和単量体(B)およびその他のエチレン性不飽和単量体をグラフト重合してなる上記変性ポリオレフィン(C')と熱可塑性樹脂(D)からなることを特徴としている。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正内容】

【0011】また、この熱可塑性樹脂組成物におけるその他のエチレン性不飽和単量体は、芳香族ビニル化合物であることが好ましい。本発明の接着性樹脂組成物は、上記ポリオレフィン(A)に上記式(1)～(4)で表される少なくとも1種の脂環式エポキシ基含有エチレン性不飽和単量体(B)をグラフト重合して得られる上記変性ポリオレフィン(C)と熱可塑性樹脂(D)からなることを特徴としている。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正内容】

【0012】本発明の接着性樹脂組成物は、また、ポリオレフィン(A)に上記式(1)～(4)で表される少なくとも1種の脂環式エポキシ基含有エチレン性不飽和単量体(B)およびその他のエチレン性不飽和単量体をグラフト重合して得られる上記変性ポリオレフィン(C')と熱可塑性樹脂(D)からなることを特徴としている。

【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】

【発明の具体的説明】次に本発明の変性ポリオレフィン、これからなる熱可塑性樹脂組成物および接着性樹脂組成物について具体的に説明する。本発明の変性ポリオレフィンは、この変性ポリオレフィンを100重量%とすると、エチレンおよび炭素原子数3～20の $\alpha$ -オレフィンから選ばれる1種以上のオレフィンを重合してなるポリオレフィン(A)に、後述の式(1)～(4)で表される少なくとも1種の脂環式エポキシ基含有エチレン性不飽和単量体(B)が、通常は0.01～50重量%の範囲でグラフト重合されている。

【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正内容】

【0023】上記のポリオレフィンの製造は、従来から公知のいずれの方法によっても行うことができ、例えば、チタン系触媒、バナジウム系触媒、メタロセン触媒などを用いて重合することができる。

脂環式エポキシ基含有エチレン性不飽和単量体(B)、本発明において使用される脂環式エポキシ基含有エチレン性不飽和単量体(B)は、下記式(1)～(4)で示されるものである。

【手続補正15】

【補正対象書類名】明細書

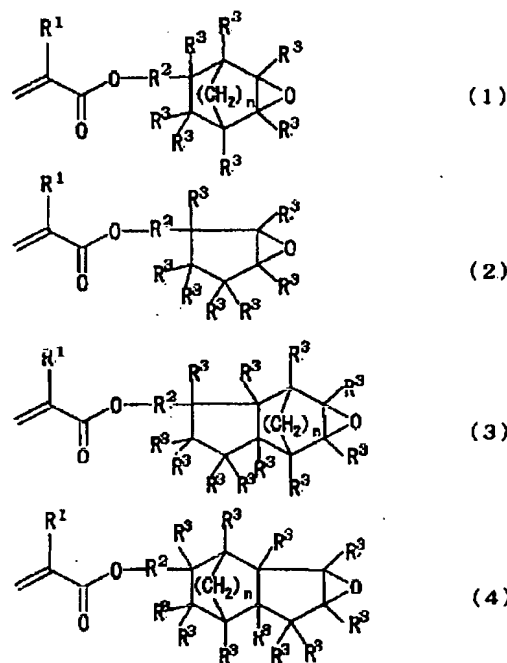
【補正対象項目名】0024

【補正方法】変更

【補正内容】

【0024】

【化3】



【手続補正16】

【補正対象書類名】明細書

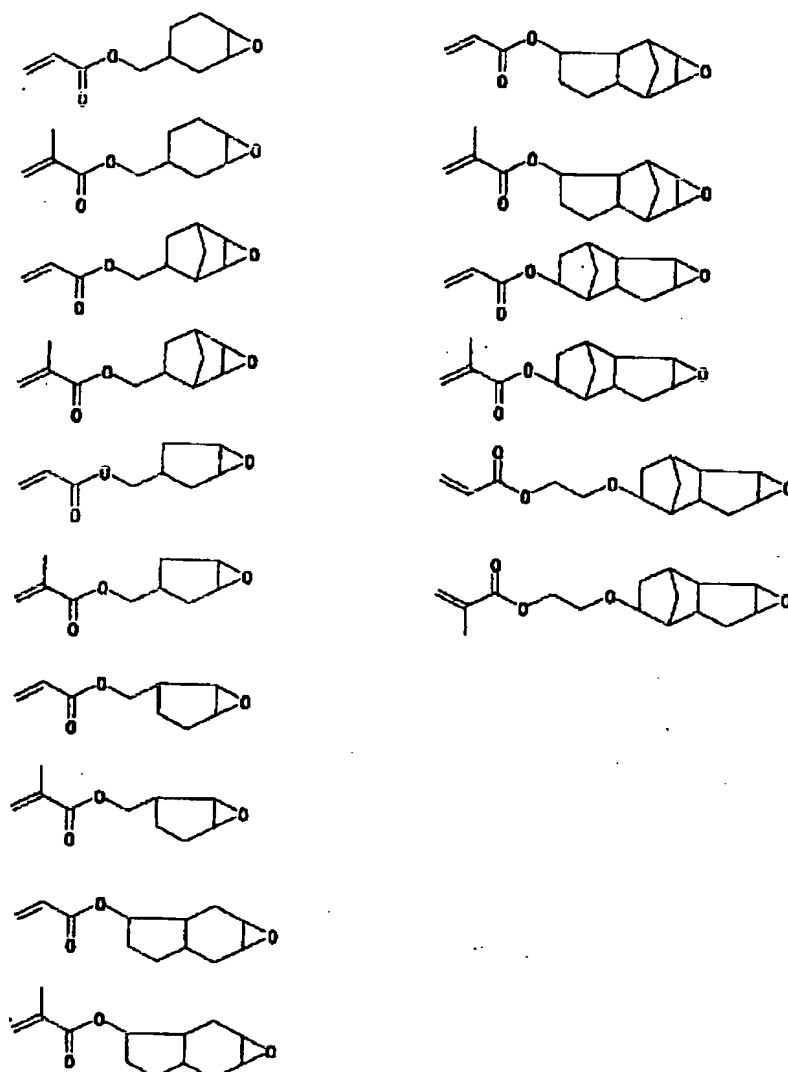
【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

【補正内容】

【0027】

【化4】



## 【手続補正17】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0053

【補正方法】変更

【補正内容】

## 【0053】熱可塑性樹脂組成物

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、上記ポリオレフィン(A)に上記式(1)～(4)で表される少なくとも1種の脂環式エポキシ基含有エチレン性不飽和単量体(B)をグラフト重合して得られる上記変性ポリオレフィン(C)の2種以上から形成されていてもよい。または、上記変性ポリオレフィン(C)の1種以上と、それ以外の熱可塑性樹脂(D)とから形成されていてもよい。

## 【手続補正18】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0074

## 【補正方法】変更

【補正内容】

【0074】上記のような熱可塑性樹脂(D)は、1種単独または2種以上組み合わせて用いることができる。これらの熱可塑性樹脂の中では、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド、ポリスチレン、ジエン系重合体を用いることが好ましい。

## 接着性樹脂組成物

本発明の接着性樹脂組成物は、上記変性ポリオレフィン単独、または上記熱可塑性樹脂組成物からなる。すなわち、上記ポリオレフィン(A)に上記式(1)～(4)で表される少なくとも1種の脂環式エポキシ基含有エチレン性不飽和単量体(B)をグラフト重合して得られる上記変性ポリオレフィン(C)の2種以上から形成されていてもよく、または上記変性ポリオレフィン(C)の1種以上と上記熱可塑性樹脂(D)からなる上記熱可塑性樹脂組成物から形成されていてもよい。

【手続補正書】

【提出日】平成13年9月14日(2001.9.14)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0129

【補正方法】変更

【補正内容】

【0129】

【実施例6】脂環式エポキシ基含有エチレン性不飽和単量体として、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート、トルエン溶液5g/40ミリリットル、およびその他のエチレン性不飽和単量体として、スチレンのトルエン溶液5g/40ミリリットルを用い、これらを混合して反応系に添加した以外は、実施例1と同様の方法により変性重合体を製造し、次いでフィルムを作製し、試験を行った。結果を表1に示す。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0130

【補正方法】変更

【補正内容】

【0130】

【実施例7】脂環式エポキシ基含有エチレン性不飽和単量体として、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート、トルエン溶液12.5g/40ミリリットル、およびその他のエチレン性不飽和単量体として、スチレンのトルエン溶液12.5g/40ミリリットルを用い、これらを混合して反応系に添加した以外は、実施例1と同様の方法により変性重合体を製造し、次いでフィルムを作製し、試験を行った。結果を表1に示す。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0131

【補正方法】変更

【補正内容】

【0131】

【実施例8】脂環式エポキシ基含有エチレン性不飽和単量体として、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート、トルエン溶液25g/40ミリリットル、およびその他のエチレン性不飽和単量体として、スチレンのトルエン溶液25g/40ミリリットルを用い、これらを混合して反応系に添加した以外は、実施例1と同様の方法により変性重合体を製造し、次いでフィルムを作製し、試験を行った。結果を表1に示す。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

C09J 201/00

識別記号

FI

C09J 201/00

(参考)

Fターム(参考) 4J002 AC032 AC062 AC112 BB032  
BB052 BB072 BB122 BB142  
BB152 BB172 BC032 BC062  
BC072 BC092 BD042 BD052  
BD072 BD092 BD102 BF022  
BG062 BN031 BN152 BP012  
CB002 CD191 CF062 CF072  
CF082 CF192 CG012 CH062  
CL012 CL032 GJ01  
4J026 AA12 AA13 AA14 BA01 BA05  
BA06 BA08 BA14 BA16 BA19  
BA20 BA24 BA25 BA27 BA28  
BA29 BA30 BA32 BA36 BA39  
BA40 BA41 BA50 BB01 BB03  
DB02 DB05 DB12 DB15 GA01  
4J040 CA072 DA002 DA112 DA122  
DA151 DB032 DC022 DD072  
DE022 DF052 DF082 DL071  
ED002 EE062 EG002 EL022  
GA03 GA05 GA07 GA10 GA11  
GA14 GA15 GA22 GA26 LA06  
MA02 MA10 PA30